Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1958.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE SEPTIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : OCTOBRE-DÉCEMBRE **1958.**

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1958

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 OCTOBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Chambéry, dans la nuit du 2 au 3 octobre 1958, de M. **Henri Perrier de La Bâthie**, Correspondant pour la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Henri Humbert**.

CYTOPATHOLOGIE. — *Constitution inframicroscopique et conditions de formation de certaines structures lamellaires concentriques dans des cellules pulmonaires en voie de dégénérescence expérimentale.* Note de MM. **Albert Policard**, **André Collet** et Mlle **Simone Prégermain** (1).

Dans certains types de lipophanérose pulmonaire, on observe des structures inframicroscopiques complexes, à partie centrale le plus souvent, mais non toujours, myélinique et enveloppe périphérique faite d'un nombre variable de lamelles protéiques inframicroscopiques. Leur genèse paraît se rattacher à des conditions locales du milieu ambiant.

Parmi les premiers signes morphologiques de la souffrance cellulaire se trouve l'apparition de granulations lipidiques dans le cytoplasma. Cette « lipophanérose » est due à la démixion du complexe lipidoprotéique cytoplasmique. Les lipides qu'il contient (jusqu'à 30 %) sont démasqués et deviennent visibles morphologiquement et histochimiquement.

Au cours de recherches au microscope électronique sur les réactions des cellules pulmonaires à ce poison lent qu'est la silice amorphe en particules inframicroscopiques, il nous a été possible de constater divers faits de morphologie infrastructurale présentant un certain intérêt au point de vue du mécanisme de la lipophanérose.

Comme il a été signalé antérieurement ([2]), ([3]), ([4]), les premières manifestations de cet état sont caractérisées par l'apparition, dans le cytoplasma d'apparence encore normale, de deux types de formations lipidiques inframicroscopiques. Les unes sont des dépôts très osmiophiles se faisant dans la matrice cytoplasmique fondamentale, le plus souvent au contact de très fines vacuoles à contenu clair; les plus volumineuses de ces formations correspondent aux plus fines structures colorables par les réactifs des graisses que montre le microscope ordinaire. Le second type est constitué de formations plus ou moins sphériques faites de travées épaisses de 200 à 800 Å, très osmiophiles, à disposition irrégulièrement concentriques et séparées les unes des autres par des espaces clairs d'épaisseur variable; ces formations sont capables de grossir par hydratation progressive; elles donnent alors les « figures myéliniques » bien connues.

Ces deux types de structures lipidiques sont les plus précoces d'apparition. On les constate souvent dans des cellules qui par ailleurs ont conservé leurs structures inframicroscopiques normales.

Dans des cellules plus profondément dégénérées ou dans le magma constitué par l'accumulation de leurs cadavres, on peut constater l'existence de deux autres types de structures inframicroscopiques. Certaines formations du type myélinique apparaissent entourées d'un système régulièrement concentrique de très fines lamelles, de 50 à 60 Å d'épaisseur environ, relativement assez denses aux électrons mais jamais intensément osmiophiles comme les lames des formations myéliniques qu'elles enveloppent. La réunion d'une formation myélinique au centre et d'une enveloppe extérieure faites d'un nombre variable (trois à dix en général) de fines lamelles, fournit des dispositifs fort caractéristiques.

D'autres structures tout à fait singulières s'observent également, quoique avec une fréquence moindre. Il s'agit de figures faites de fines lignes minces, de 40 à 60 Å également, d'aspect semblable aux lamelles enveloppant les formations décrites plus haut mais disposées en sorte d'empreintes concentriques, du type des empreintes digitales, ou en grillages quand deux systèmes de lignes se croisent en se superposant. La signification de ces figures, déjà décrites ([4]) est difficile à préciser. Elles rappellent les structures paracristallines et, dans certains cas, les aspects dits de « moiré » décrits par les cristallographes. Toutefois aucune précision ne peut être actuellement donnée sur la signification exacte de telles structures.

Plus rarement on peut observer des figures complexes constituées par une zone centrale faite non de lames osmiophiles de type myélinique mais de structures cytoplasmiques diverses (éléments du réticulum endoplasmique, mitochondries, etc.) d'apparence très modifiée. Cette zone centrale est entourée par un système périphérique de lamelles minces exactement semblables à celles décrites plus haut.

Ainsi, dans toutes ces formations de type concentrique, il semble exister deux parties très distinctes de structure et d'origine. La zone centrale peut être myélinique ou formée d'éléments cytoplasmiques divers; l'enveloppe périphérique est toujours constituée des mêmes lamelles concentriques très fines (40 à 60 Å), assez denses mais non osmiophiles et séparées par des espaces clairs d'une épaisseur régulière d'une centaine d'angströms environ; ces lamelles ne semblent pas devoir être considérées comme lipidiques mais bien comme protéiques.

Si l'on étudie la répartition de ces formations dans les zones altérées du poumon, on note que les structures à lamelles minces ou en empreintes digitales se trouvent presque toujours dans un même territoire, généralement dans une zone très dégénérée où toutes les limites cellulaires ont disparu. Dans ces colonies de structures lamelleuses, le nombre des lamelles peut varier dans de larges limites mais toujours elles sont présentes. Dans d'autres territoires au contraire, on ne rencontre que des formations myéliniques sans lamelles périphériques. Cette répartition localisée permet une hypothèse. La formation de ces lamelles et de ces structures en empreintes serait liée à un état particulier du milieu local, état dont la nature biochimique reste à préciser.

On peut, d'autre part, au sujet de ces formations concentriques évoquer les structures périodiques du type des anneaux de Liesegang.

Ces constatations dans la répartition des formations lipoprotéiques produites au cours de la dégénérescence graisseuse des cellules semblent avoir un certain intérêt en ce qui concerne les conditions, encore imprécisées, qui commandent la genèse des membranes lipoprotéiques enveloppant certaines structures cellulaires, en particulier les corpuscules vitellins.

(1) Avec la collaboration technique de Christiane Reuet.

(2) A. Policard, A. Collet et S. Prégermain, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3405.

(3) W. Stoeckenius, *Exp. cell res.*, **13**, 1958, p. 410.

(4) A. Policard, A. Collet et S. Prégermain, *C. R. 4e Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958 (sous presse).

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'interpolation complexe et ses applications en géodésie et cartographie,* par Michel Dupuy (Thèse, Paris) (et résumé multicopié de cette thèse);

2° *Studies in bronchial asthma. A comparative examination between endogenous*

and exogenous bronchial asthma in adult patients, av ERIK FAGERBERG (Thèse, Uppsala);

3° *Physikertagung Heidelberg. Hauptvorträge der Jahrestagung* 1957 *des Verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften, herausgegeben*, von E. BRÜCHE und W. WESSEL;

4° *Melbourne astrographic Catalogue*, 1900.0. *Vol.* 6. *Zones* — 75°, — 76° *and* — 77°, by R. L. J. ELLERY, PIETRO BARACCHI, J. M. BALDWIN and HARLEY WOOD;

5° *Seminario sobre los Huracanes del Caribe celebrado en Ciudad Trujillo, D. N. Republica Dominicana del* 16 *al* 25 *de febrero de* 1956 (un exemplaire en langue espagnole et 1 exemplaire en langue anglaise);

6° Departamento de Investigacion Agropecuaria (Bogota). *D. I. A. Boletin miscelanea*, n° 1.

HYDRAULIQUE. — *Détermination par analogie électrique des surpressions engendrées dans les conduites forcées par des manœuvres linéaires.* Note (*) de M. **JEAN PIQUEMAL**, transmise par M. Léopold Escande.

Description de la méthode utilisée et comparaison des résultats ainsi obtenus avec les abaques de M. Escande.

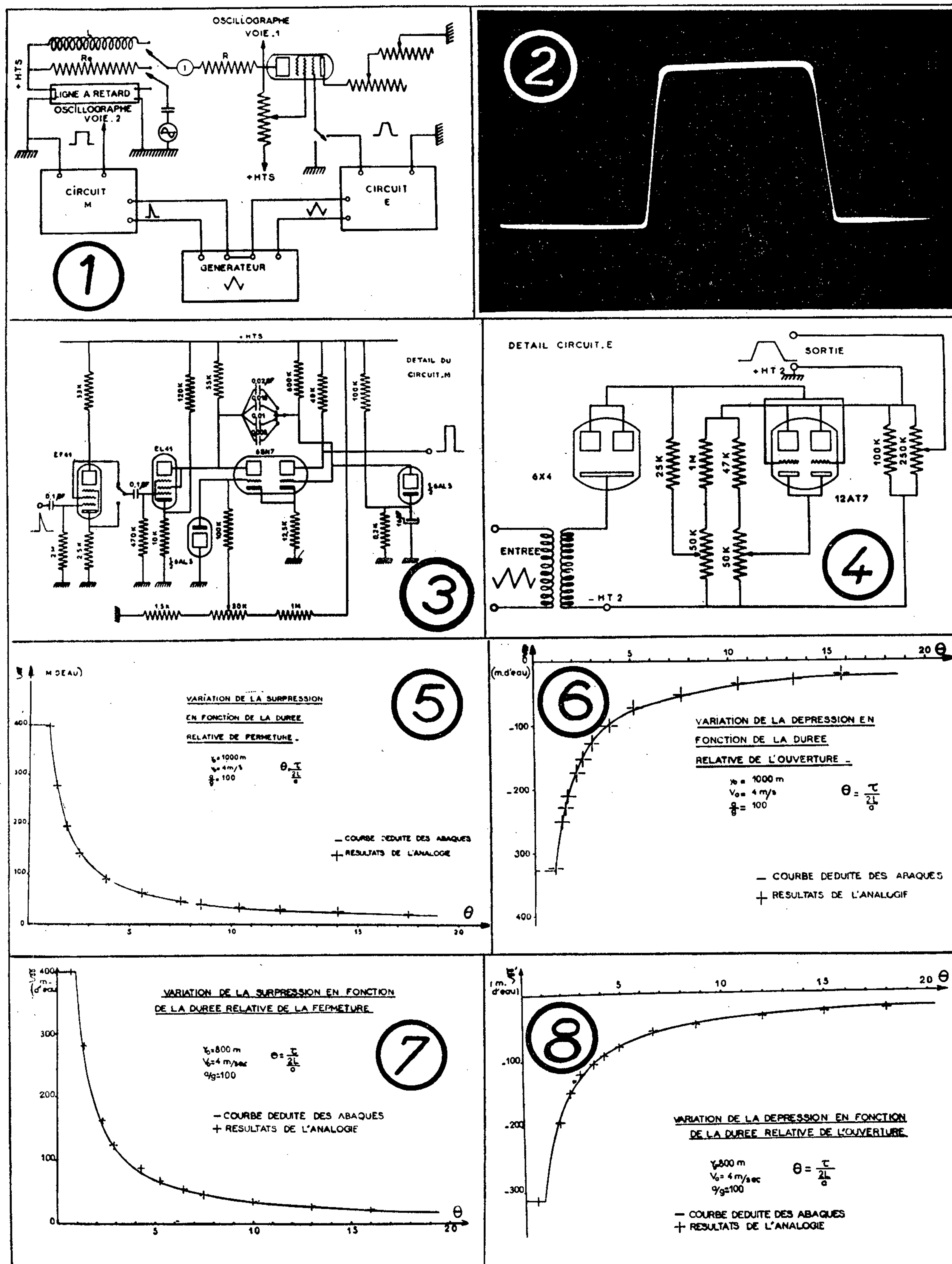
Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons exposé les principes de réalisation d'un simulateur destiné à l'étude, par analogie électrique, des surpressions engendrées dans les conduites forcées. Nous avons montré son application à la détermination des surpressions engendrées par des manœuvres instantanées et des manœuvres rythmiques.

La présente Note expose comment l'utilisation du simulateur peut être étendue à la détermination des surpressions qui prennent naissance dans une conduite forcée à la suite d'une manœuvre linéaire de fermeture ou d'ouverture d'un orifice placé à l'extrémité aval.

Nous avons transposé dans le domaine de l'analogie les éléments qui sont à l'origine des phénomènes hydrauliques; nous avons dû résoudre en particulier, le problème de la production des manœuvres linéaires d'ouverture et de fermeture ainsi que celui de la mesure de leur durée.

La figure 1 rappelle le schéma de principe du simulateur. Les manœuvres linéaires sont obtenues en appliquant sur la grille du tube de contrôle de débit une tension variant linéairement en fonction du temps; la figure 2 en donne un enregistrement oscillographique. De tels signaux sont fournis par le dispositif électronique de la figure 3 qui assure un double écrêtage de la tension de sortie, en forme de dents de scie symétriques, d'un générateur de signaux à basse fréquence. Différents réglages qui permettent de faire varier à volonté

la fréquence, l'amplitude et la durée des manœuvres ainsi produites confèrent au dispositif une grande souplesse d'utilisation.



La mesure de la durée des manœuvres s'effectue par l'intermédiaire des montages dont le schéma est représenté sur la figure 4. Ce dispositif mono-

stable piloté par des tops synchrones des manœuvres utilisées, délivre une tension qui, pendant un intervalle de temps t_1, prend une valeur constante puis, passe instantanément à une valeur inférieure à laquelle elle se maintient pendant le temps t_2 égal au reste de la période. La largeur de ces signaux rectangulaires proportionnelle au temps t_1 est réglable et varie linéairement en fonction de la course d'un potentiomètre dont on repère la rotation sur un cadran gradué muni d'un vernier.

A l'oscillographe cathodique utilisé en bicourbe, on compare la largeur des signaux rectangulaires à l'enregistrement de la variation du débit en fonction du temps en l'absence de toute influence de la conduite. Au cours de cette opération, la ligne à retard qui figure l'analogue de la conduite forcée est remplacée par une résistance de valeur déterminée.

Par simple rotation du potentiomètre on amène en coïncidence le front arrière du signal rectangulaire successivement avec le début puis avec la fin de la manœuvre considérée.

Soit α la rotation correspondante. Soit, d'autre part, α_0 la rotation du potentiomètre qui amène la longueur du signal rectangulaire d'une valeur nulle à la valeur maximum égale à la période T des manœuvres étudiées. La valeur de T étant lue sur le générateur, la durée τ de la manœuvre est dans ces conditions

$$\frac{\tau}{T} = \frac{\alpha}{\alpha_0}, \qquad \text{d'où} \qquad \tau = \frac{\alpha}{\alpha_0} T.$$

Compte tenu des divers réglages exposés dans les deux précédentes Notes, l'appareil est alors susceptible de donner la courbe en fonction du temps.

Nous avons considéré deux exemples correspondant à une célérité $a = 981$ m/s une vitesse $V_0 = 4$ m/s et des hauteurs de chute égales respectivement à 1000 m et 800 m. A partir des abaques de M. Escande (²), nous avons tracé (*fig.* 5, 6, 7 et 8) les courbes donnant en fonction de la durée relative $\theta = \tau/\mu$ (avec $\mu = 2L/a$) la surpression maximum ξ et la dépression maximum ξ' : nous avons figuré sur les mêmes graphiques les points correspondant à nos mesures analogiques.

Comme on le voit, la concordance est très bonne.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(¹) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2421 et 2686; **246**, 1958, p. 371 et 374.

(²) L. Escande, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 692.

HYDRAULIQUE. — *Similitude des déversoirs circulaires verticaux à mince paroi.* Note (*) de M. **Nicolas Nahas**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude de la similitude des déversoirs circulaires verticaux à mince paroi avec arête vive et aération. Étude d'une similitude approchée permettant de déduire le profil de la lame déversante, supérieur et inférieur pour n'importe quelle charge.

Étude de la similitude. — Nous nous proposons d'étudier successivement la similitude des débits et des profils des lames déversantes.

1° *Similitude des débits.* — Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué que le débit Q est donné par la formule

$$Q=\left(0{,}0054\,\frac{D}{h}+0{,}4114\right)\pi D\sqrt{2g}\,h^{\frac{3}{2}},$$

D étant le diamètre; h, la hauteur au-dessus de la crête.

Cette relation peut encore s'écrire

$$Q=\pi\sqrt{2g}\,\frac{0{,}0054\,\frac{D}{h}+0{,}4114}{\left(\frac{D}{h}\right)^{\frac{3}{2}}}\,D^{\frac{5}{2}}$$

Nous voyons dans cette dernière expression du débit que pour $D/h=$ Cte il y a similitude des débits et le rapport de similitude est

$$\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{5}{2}}=\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{\frac{5}{2}}=\lambda^{\frac{5}{2}}.$$

2° *Similitude des profils de lame déversante.* — Il y a similitude des profils de la lame déversante pour $D/h=$ Cte et le rapport de similitude est

$$\frac{D_1}{D_2}=\frac{h_1}{h_2}=\lambda.$$

Pour passer d'un profil (C_1) à un profil (C_2), il suffit de multiplier les coordonnées $C_1(R, z)$ par λ. (L'axe des R étant suivant la crête et z sur l'axe de révolution du déversoir.)

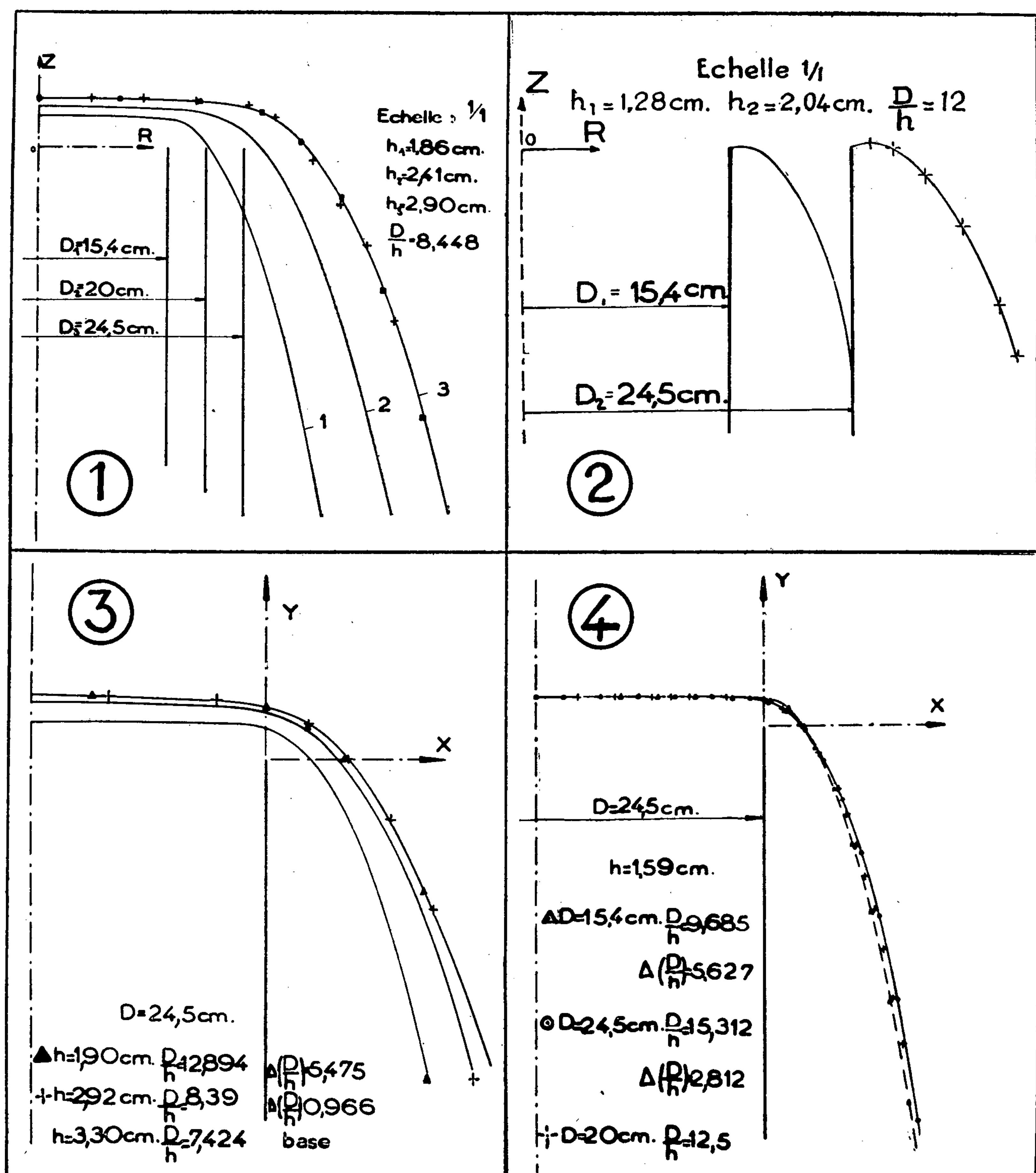
Nous avons réalisé une vérification expérimentale des résultats précédents. Dans ce but, nous avons relevé le profil supérieur de la lame déversante correspondant à $\frac{D}{h}=8{,}448$ et pour trois diamètres

$$D_1=15{,}4\text{ cm},\qquad D_2=20\text{ cm},\qquad D_3=24{,}5\text{ cm}.$$

En multipliant les coordonnées des points de courbes 1 et 2 (*fig.* 1) par le rapport de similitude, ces points se placent sur la courbe 3. Ceci vérifie la similitude de la ligne de courant supérieure.

Une étude analogue nous a permis de vérifier la similitude du profil de la lame inférieure (*fig.* 2).

SIMILITUDE APPROCHÉE DES PROFILS DE LA LAME DÉVERSANTE SUPÉRIEUR ET INFÉRIEUR. — Les résultats et l'étude étant identiques pour le profil de la lame déversante



supérieur et inférieur, nous nous bornerons à montrer ces résultats sur le profil supérieur.

1° *Étude du profil supérieur de la lame déversante d'un déversoir sous différentes charges.* — Nous avons relevé les profils correspondant à $D = 24{,}5$ cm sous différentes charges et nous avons constaté qu'en prenant pour axes (x, y) sur la

crête (*fig.* 3) nous pouvions passer d'un profil correspondant à une charge h_1 à un profil correspondant à une charge h_2 en multipliant les coordonnées de chaque point (x, y) par le rapport des charges. Cela se vérifie d'autant mieux que la variation $\Delta\left(\frac{D}{h}\right)$ est plus faible (*fig.* 3).

2° *Étude du profil supérieur de la lame déversante pour une charge* $h =$ Cte *à différents diamètres.* — Nous avons relevé les profils correspondant à une charge $h = 1{,}59$ cm sur trois déversoirs de diamètre

$$D_1 = 15{,}4 \text{ cm}, \qquad D_2 = 20 \text{ cm}, \qquad D_3 = 24{,}5 \text{ cm}.$$

En prenant les axes (x, y) sur la crête, nous avons constaté que les profils supérieurs se confondent d'autant mieux que la variation $\Delta\left(\frac{D}{h}\right)$ est plus faible (*fig.* 4).

3° *Interprétation de ces résultats.* — *a.* D = Cte, h variable. Soit Q_1 le débit total correspondant à une charge h_1 et à un débit unitaire q_1 et Q_2 à h_2 et q_2. La variation de D/h étant faible nous avons $Q_1/Q_2 = (h_1/h_2)^{3/2}$ ce qui montre qu'il n'y a pas de similitude des débits.

Par contre, pour $q_1/q_2 = (h_1/h_2)^{3/2}$ la similitude est vérifiée et cela explique la position des axes (x, y), car le débit unitaire n'a de sens physique qu'à partir de la crête.

b. $h =$ Cte, D variable. Le débit unitaire

$$q = \left(0{,}0054\,\frac{D}{h} + 0{,}4114\right)\sqrt{2g}\,.\,h^{\frac{3}{2}}$$

varie très peu pour une faible variation de D/h.

L'égalité des débits unitaires à partir de la crête explique bien la position des axes (x, y) et la concordance des profils.

4° *Méthode pour déduire n'importe quel profil de la lame déversante supérieur ou inférieur.* — Pour avoir un profil correspondant à $D/h = k$ il suffit d'intercaler cette valeur k dans un tableau donnant les profils relevés expérimentalement pour lesquels les valeurs de D/h croissent de 2 en 2. $D/h = 2, 4, 6, 8$, etc., par exemple pour $4 < k < 6$.

Si k est plus près de 4 nous prendrons le profil $D/h = 4$ et en lui faisant subir soit l'une soit l'autre des transformations : charge constante, diamètre variable ; diamètre variable, charge constante.

Nous arrivons ainsi à la valeur $D/h = k$ désirée, donc au profil recherché.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 418.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *L'interprétation du spectre* H_α *de la chromosphère.* Note (*) de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

L'interprétation des profils de l'émission H_α provenant des spicules isolés d'une part, de la chromosphère « moyenne » d'autre part, fournit divers renseignements sur les spicules et le milieu interspiculaire : les spicules occupent environ 6 % de la chromosphère aux niveaux 1 000 à 3 000 km, proportion qui décroît brusquement vers 4 000 km.

Dans une Note précédente [1] nous avons brièvement décrit de nouvelles observations du spectre H_α de la chromosphère et proposé l'hypothèse suivante pour rendre compte du renversement de la raie que l'on observe principalement sur les spicules, au-dessous de 5 000 km : les spicules émettent H_α avec une fonction-source élevée et un coefficient d'absorption de profil large; ils sont noyés dans la matière spiculaire dont le coefficient d'absorption présente un profil étroit et une fonction-source relativement faible. Plus simplement (mais moins généralement) les spicules sont au-dessous de 5 000 km des éléments « chauds » dans un milieu « froid ». L'exploitation quantitative de cette hypothèse fait l'objet de la présente Note.

Interprétation des profils de spicules isolés. — Le rayonnement reçu le long d'une ligne de visée traversant un spicule isolé s'écrit

$$I_\lambda = B_s(1 - e^{-\Delta\tau_{s,\lambda}})\, e^{-\tau'_\lambda} + \int_L B\, e^{-\tau_\lambda}\, d\tau_\lambda, \tag{1}$$

où B est la fonction-source moyenne de la chromosphère, B_s celle du spicule ; τ est la profondeur optique globale (spicules + matière interspiculaire) ; τ' est la profondeur optique entre l'observateur et le spicule considéré ; $\Delta\tau_s$ l'épaisseur optique de celui-ci. L'intégrale du second membre représentant aussi bien l'émission de la chromosphère en l'absence du spicule considéré, il est commode de faire porter l'analyse sur la quantité ΔI_λ , différence entre l'émission H_α sur le spicule et sur la chromosphère immédiatement voisine. Supposant $\Delta\tau_s$ petit, il vient

$$\Delta I_\lambda = B_s \Delta\tau_{s,\lambda}\, e^{-\tau'_\lambda}. \tag{2}$$

Cette méthode a en particulier l'avantage de nous dispenser des calculs extrêmement difficiles qui seraient nécessaires pour tenir compte des effets de l'agitation atmosphérique et de la diffusion sur les données d'observation. En première approximation, la lumière « diffusée » est la même sur le spicule et sur le fond voisin, et s'élimine quand on considère la différence ΔI.

Les profils ΔI_λ fournis par l'observation ont été analysés à partir de l'équation (2) en supposant de plus que les coefficients d'absorption dans le spicule et dans la matière interspiculaire peuvent être représentés par des profils gaus-

siens, hypothèse qui n'est pas en contradiction avec l'observation. L'analyse fournit le produit $B_s \Delta\tau_{s,0}$ et la profondeur τ'_0 au centre de H_α, ainsi que les paramètres des profils du coefficient d'absorption.

On constate que les largeurs des profils spiculaires restent dans la basse chromosphère du même ordre que ceux qui ont été mesurés au-dessus de 5 000 km par Athay ([2]) et par nous-même ([1]), correspondant à des températures cinétiques de l'ordre de 60 000°. Les produits $B_s \Delta\tau_{s,0}$ ont, selon les spicules, des valeurs et des variations avec l'altitude assez diverses. En moyenne, ils diminuent lentement quand l'altitude h augmente. Quand aux profondeurs τ'_0 elles varient de 0 (pour $h \geq 5000$ km) à quelques unités pour $h = 1000$ km; comme on pouvait s'y attendre, elles sont très différentes pour différents spicules, à cause de l'éloignement plus ou moins grand de ceux-ci sur la ligne de visée.

Si l'on suppose que la largeur Doppler des profils H_α sur les spicules correspond à leur température cinétique $T_e \simeq 60\,000°$, on peut faire un pas de plus dans l'interprétation physique des données précédentes, grâce aux calculs de Giovanelli ([3]) sur les populations des différents niveaux de l'atome d'hydrogène dans les conditions chromosphériques. Pour $T_e = 60\,000°$, les valeurs empiriques de $B_s \Delta\tau_{s,0}$ conduisent, d'après les tables de cet auteur, à des pressions électroniques variant avec h, de $\log N_e = 11{,}37$ (pour $h = 8\,000$ km) à $\log N_e = 11{,}72$ (pour $h = 1000$ km). On peut trouver séparément les fonctions-sources B_s, qui correspondent à des températures d'excitation comprises entre 3800° et 4000°, et les épaisseurs optiques des spicules $\Delta\tau_s$ qui sont de l'ordre de 0,15 à 0,6 (pour des dimensions géométriques plausibles des spicules).

Interprétation des profils de la chromosphère « moyenne ». — La chromosphère « moyenne » résulte du mélange du rayonnement dû aux spicules et au fond interspiculaire. Les profils de H_α dans la chromosphère « moyenne » ont été mesurés et soigneusement corrigés des effets atmosphériques et instrumentaux par R. Michard et G. Laborde ([4]).

Désignons par s la probabilité pour qu'un élément de ligne de visée dl soit dans un spicule. La contribution de l'élément au rayonnement émergent est

$$(3)\quad dI_\lambda = [sB_s\varkappa_{s,\lambda} + (1-s)B_{is}\varkappa_{is,\lambda}]\, e^{-\tau_\lambda}\, dl \qquad \text{avec} \quad \tau_\lambda = \int_0^l [s\varkappa_s + (1-s)\varkappa_{is}]\, dl = \tau_s + \tau_{is}.$$

Telle est l'équation de transfert valable pour le rayonnement de la chromosphère « moyenne », constituée par un mélange de deux éléments en proportions s et $(1-s)$, dont les fonctions-sources et coefficients d'absorption sont respectivement B_s, $\varkappa_s$ et B_{is}, $\varkappa_{is}$. Nous ne décrirons pas ici les nombreuses approximations et hypothèses que nous avons dû faire pour interpréter les profils observés à partir de cette équation. En pratique les seuls paramètres qui peuvent être déterminés avec une bonne précision sont la fonction-source B_{is}

de la matière interspiculaire, et surtout l'intégrale $Z = \int_L s B_s \varkappa_s \, dl$. En effet, dans les *ailes* de la raie H_α (pour $\Delta\lambda > 1$ Å) le second terme du crochet de l'équation (3) devient négligeable parce que la matière interspiculaire a un profil d'absorption étroit; $\exp(-\tau_\lambda)$ peut être confondu avec l'unité et l'équation de transfert se réduit à $dI_\lambda = s B_s \varkappa_{s,\lambda} \, dl$. Autrement dit, seuls les spicules contribuent à la formation de la raie.

Ayant déterminé les intégrales Z en fonction de la hauteur apparente au-dessus du limbe, nous avons utilisé les données empiriques obtenues ci-dessus au sujet des spicules individuels, pour calculer la quantité s en fonction de la hauteur vraie dans le chromosphère. Cela suppose évidemment la solution d'une équation intégrale, solution qui a été obtenue en représentant la fonction $s(h)$ par 10 valeurs discrètes : $s_1 = s$ pour $1\,000 < h < 2\,000$ km, etc.. Le résultat est donné dans le tableau suivant; il contient pour comparaison, les valeurs de s résultant des dénombrements de spicules ([5]) et de deux hypothèses sur leur diamètre.

Fonction $s(h)$.

h		1-2 000.	2-3 000.	3-4 000.	4-5 000.	5-6 000.	6-7 000.	7-8 000.	8-9 000.
s(présent travail)		0,057	0,059	0,041	0,018	0,0085	0,0063	0,041	–
s(Athay)	$d_s = 1\,000$ km...	–	–	0,010	0,008	0,006	0,0045	0,003	0,0018
	$d_s = 2\,000$ km...	–	–	0,040	0,032	0,024	0,018	0,012	0,0072

Ces résultats montrent que le phénomène des spicules a sa source dans la basse chromosphère, vers l'altitude 1 000 km ou un peu plus bas. Éléments beaucoup plus chauds que la matière environnante, ils n'occupent qu'une très faible fraction de son volume. La plupart (environ 85 % d'entre eux) disparaissent au niveau 4-5 000 km précisément à la hauteur où se situe l'augmentation brusque de la température chromosphérique et où apparaissent les raies coronales.

(*) Séance du 29 septembre 1958.
([1]) R. Michard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3413.
([2]) G. Athay, *Ann. Astrophys*, (sous presse).
([3]) R. G. Giovanelli, *Austr. J. Sc. Res.*, 1, 1948, p. 305.
([4]) *Rendic. Accad. Naz. Lincei*, 8e série, 19, 1955, p. 283.
([5]) G. Athay, Commun. *Colloque Radioastronomie*, Paris, 1958.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Examen au microscope électronique de cristaux de phtalocyanate de cuivre*. Note (*) de Mme **Henriette Espagne**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le microscope électronique permet la photographie directe de certains plans réticulaires de cristaux de phtalocyanate de cuivre. Les mesures effectuées par cette méthode sont en accord avec les résultats obtenus à l'aide des rayons X.

Depuis que la structure des réseaux cristallins a été imaginée par Bravais, les expériences de Bragg, Laue et de nombreux autres physiciens ont confirmé toutes les hypothèses émises au sujet de la répartition des atomes au sein des cristaux.

Les rayons X ont permis de calculer les dimensions des mailles d'un très grand nombre de substances cristallines. Les tout récents progrès de la microscopie électronique ont amené les physiciens à séparer des distances inférieures à 10 Å. Ils utilisent couramment des longueurs d'onde associées aux électrons de l'ordre de 0,04 Å (pour 80 kV). Dans ces conditions on pouvait espérer, pour des substances judicieusement choisies, obtenir l'image même de certains plans du réseau cristallin [1].

C'est ainsi que J. W. Menter choisissait tout d'abord le phtalocyanate de platine et, le premier, photographiait directement les plans réticulaires $(20\bar{1})$ de cette substance.

Parmi les phtalocyanates, les composés de platine et de cuivre cristallisent dans le système monoclinique [3], [4] et se présentent sous la forme de longs rubans plats. Trois familles de plans caractérisent la structure de ces composés : les plans (001) auxquels appartient la surface du « ruban », les plans (010) qui incluent l'axe du ruban, les plans $(20\bar{1})$ orientés parallèlement à l'axe et faisant avec les plans (001) un angle de 88° dans le composé de platine.

Les plans $(20\bar{1})$ du composé de platine sont distants de 11,9 Å, ceux de cuivre de 9,8 Å seulement.

La considération des données précédentes désigne le phtalocyanate de platine comme un spécimen de choix. Si on dépose un cristal sur une grille-support, les plans $(20\bar{1})$ se trouvent presque parallèles au faisceau d'électrons; on peut donc espérer obtenir un cliché qui serait, en quelque sorte, l'image fidèle d'une « tranche » prise à l'intérieur du ruban, perpendiculairement à ces plans.

Pour le phtalocyanate de cuivre, l'angle $\widehat{(001)(20\bar{1})}$ est de 80°. L'orientation de ces cristaux sous un angle convenable est aussi nécessaire que l'obtention du pouvoir de résolution de 9 Å indispensable à leur examen. En effet, nous devons photographier des plans $(20\bar{1})$ qui se présentent alors sur notre cliché comme des lignes parallèles au bord du cristal; or, dans le cas d'un cristal de 100 Å d'épaisseur, pour que les plans $(20\bar{1})$ soient visibles, le faisceau doit les rencontrer sous un angle favorable à la réflexion de Bragg si l'on envisage, en première approximation, que l'image se forme selon la théorie émise par Abbe [5] dans l'étude du microscope optique.

Pour des cristaux d'épaisseur moyenne (100 Å) le calcul indique une latitude d'orientation de 6°, imposant à la surface du « ruban » de former

avec le plan horizontal un angle compris entre 4 et 10°. Cette latitude varie en raison inverse de l'épaisseur des cristaux.

Nous retrouvons ce résultat, en tenant compte de la nécessité suivante : pour qu'un plan réticulaire $(20\bar{1})$ soit visible sur le cliché, la projection de l'arête supérieure d'un tel plan doit être comprise entre l'arête inférieure de ce même plan et l'arête inférieure du plan suivant.

Étude expérimentale. — L'étude a été faite au microscope électronique par transmission, sous 80 kV, avec un grandissement direct de × 80 000.

Le condenseur était muni d'un diaphragme de 200 μ et l'objectif d'un diaphragme de 50 μ. Les cristaux ont été directement formés sur les grilles-support de cuivre par sublimation et refroidissement sous vide de phtalocyanate de cuivre. L'opération s'effectuait dans un petit four électrique de notre fabrication dont les parois transparentes permettaient une surveillance directe de la formation des cristaux.

En agissant sur la vitesse de refroidissement, nous avons pu obtenir une grande gamme de spécimens.

Dans ce mode de préparation, les cristaux semblables à des rubans s'orientent, de manière générale, perpendiculairement aux bords des carrés de la grille. Nous pouvons ainsi choisir systématiquement au cours de l'examen, l'orientation optima, compte tenu de l'astigmatisme résiduel de l'appareil.

Examen. — L'absence de support présente de grands avantages : le contraste est amélioré par suppression de la diffusion. Un nombre de cristaux plus élevé se présente au faisceau d'électrons sous un angle favorable. Mais les cristaux deviennent mobiles lorsque l'éclairement dépasse une certaine intensité.

Nous avons dû utiliser deux méthodes :

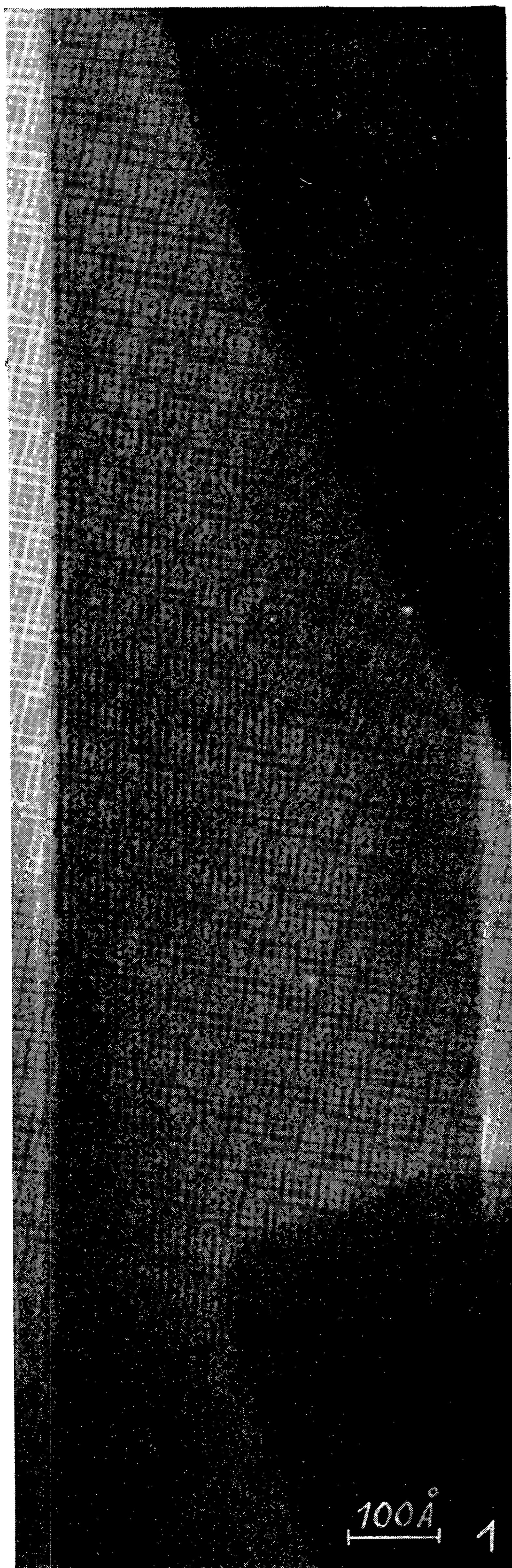
1° Dans les angles des carrés de la grille, les rubans s'entrecroisent et forment un treillis stable sous un éclairement intense. Le temps de pose peut être réduit à 3 ou 4 s. La contamination du spécimen n'a guère le temps de se produire et les plâges photographiées, de dimensions réduites, présentent un contraste excellent (*voir* cliché n° 2).

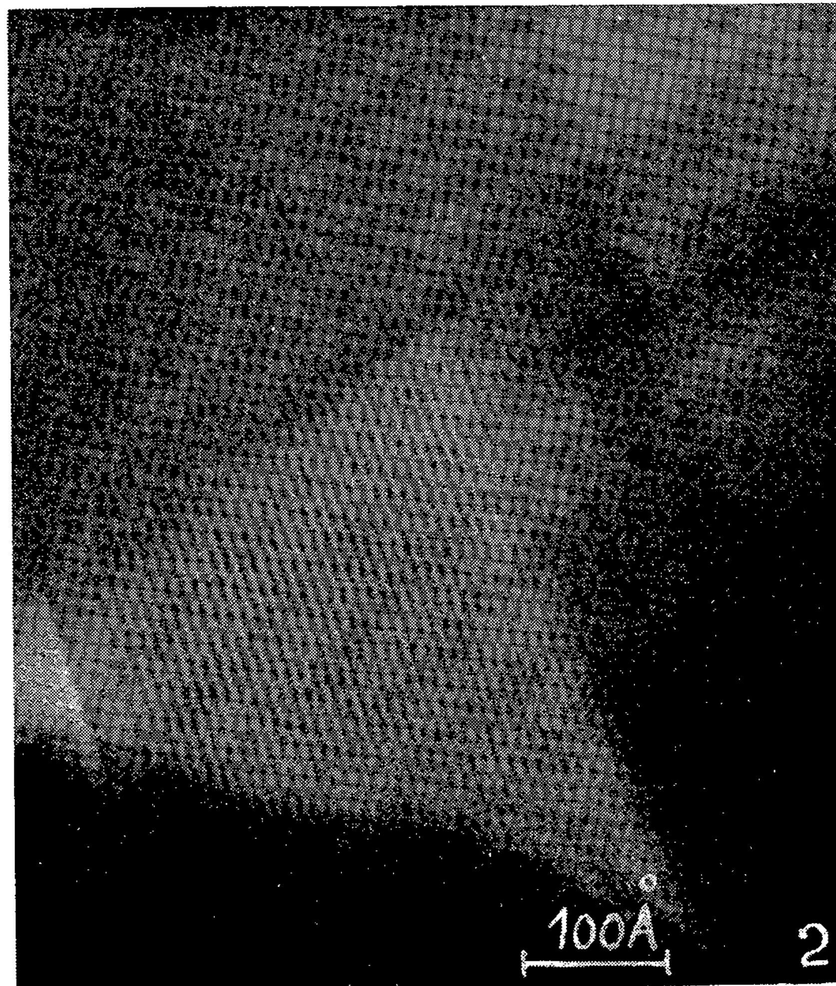
2° L'utilisation de plaques sensibles et l'augmentation du temps de pose, permettent de photographier, sous très faible intensité, des cristaux isolés de grandes dimensions.

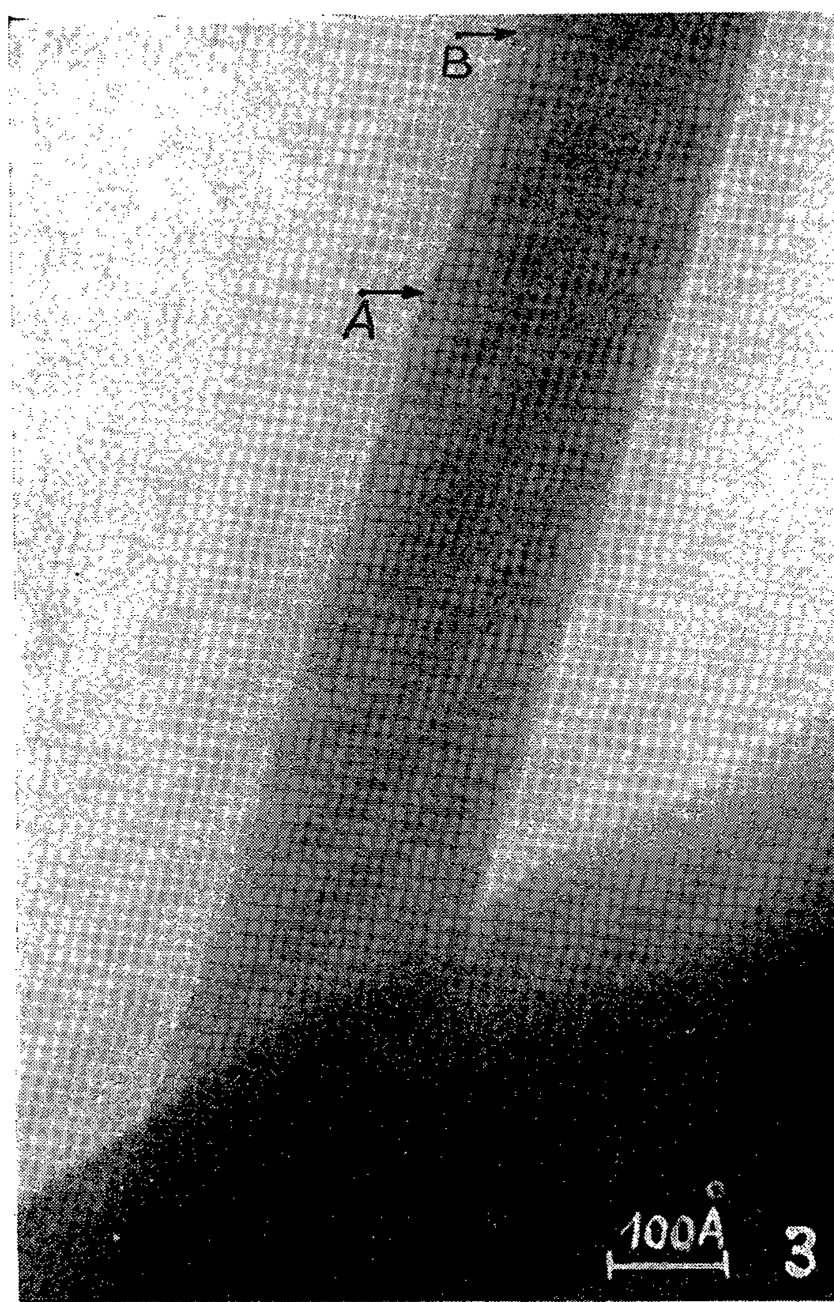
La contamination est alors telle que nous perdons le bénéfice de l'absence de support.

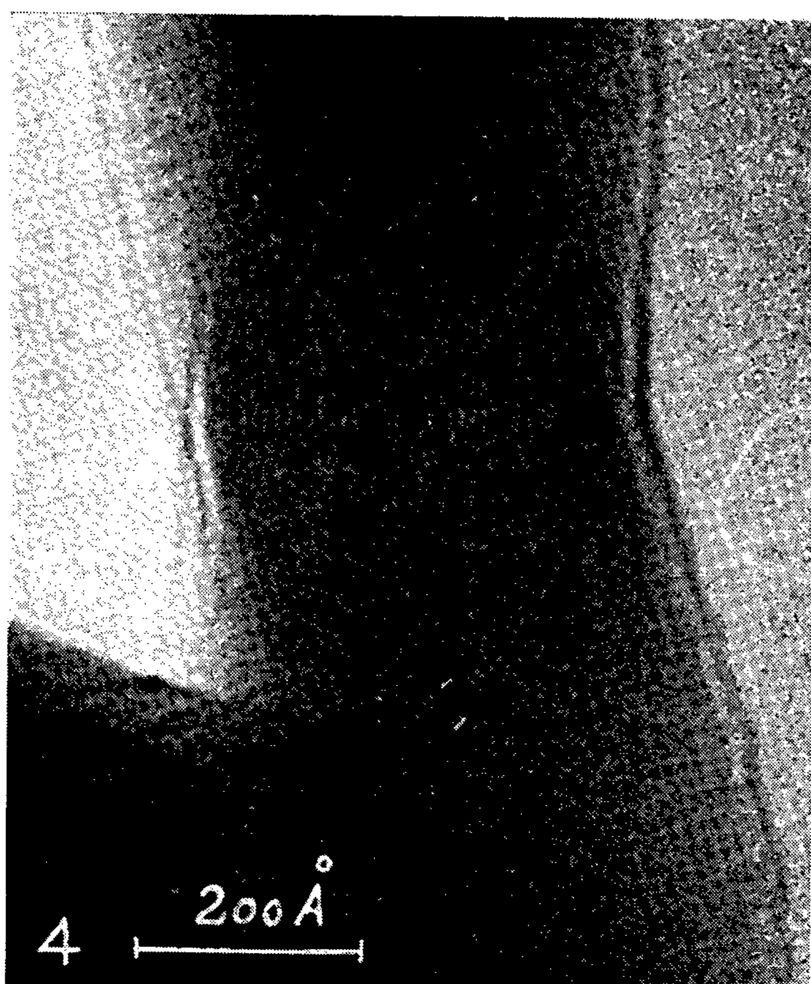
Mais cette dernière méthode est intéressante lorsqu'on veut observer les imperfections du réseau cristallin.

Résultats. — Le mécanisme de formation de l'image des plans $(20\bar{1})$ a été longuement discuté par J. W. Menter. L'examen de tous les clichés (un


100 Å
1


100 Å
2


B
A
100 Å
3





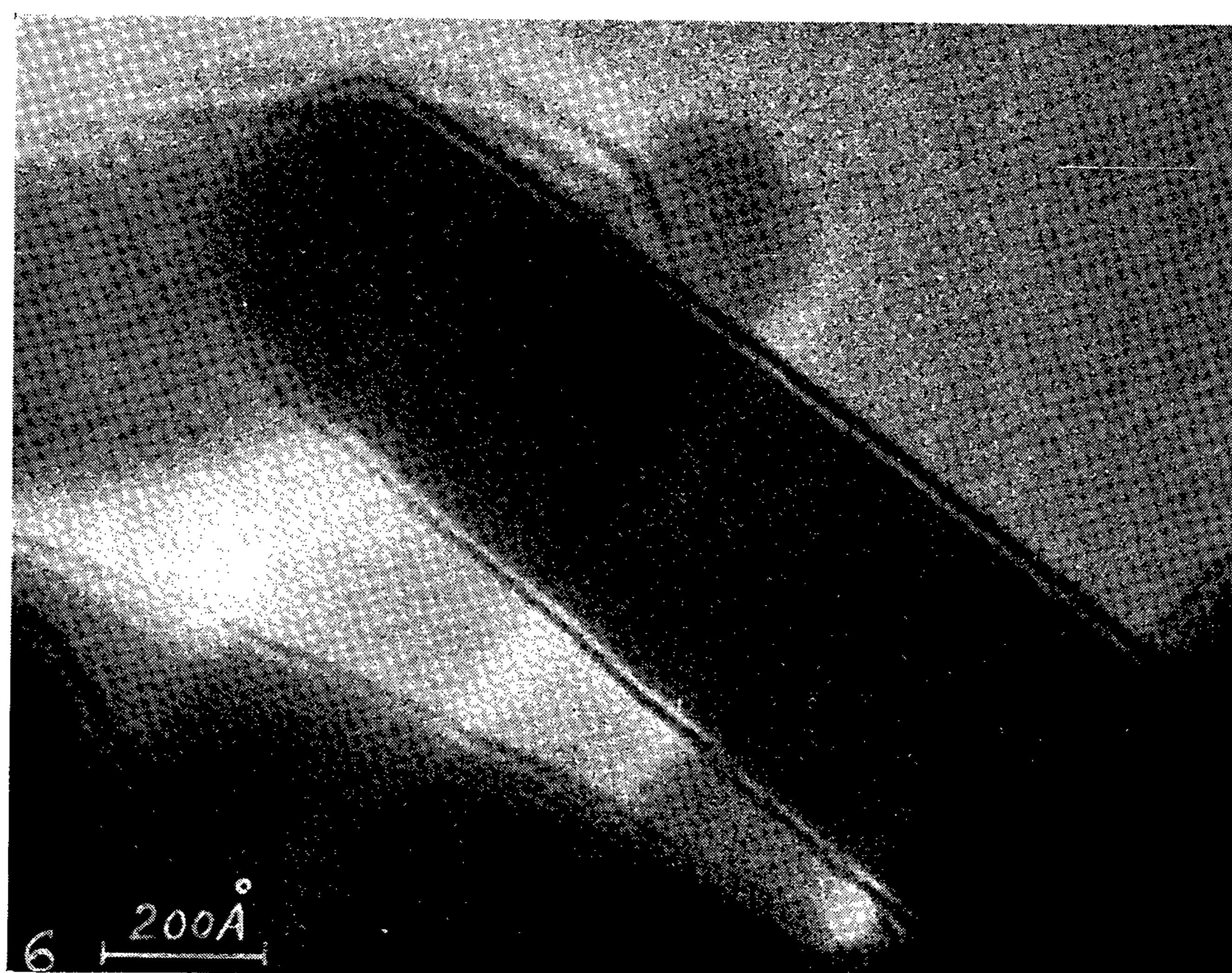


Fig. 1, 2, 3, 4, 5 et 6. — Cristaux de phtalocyanate de cuivre.
Fig. 3 : En A le rétrécissement correspond à la dislocation.
La structure redevient régulière à partir de B.
Fig. 4 : Les lignes s'incurvent suivant la torsion en hélice.

seul excepté dans lequel le bord du cristal est vraisemblablement brisé) (*fig.* 5), montre que les lignes suivent exactement la direction de l'arête du cristal, que celui-ci soit rectiligne, courbé ou spiralé

D'autre part, les nombreuses mesures effectuées sur nos clichés dans les parties parfaitement striées, donnent la valeur moyenne de $9{,}9 \pm 0{,}2$ Å pour l'écartement des plans $(20\bar{1})$, résultat en accord avec les évaluations fournies par l'examen aux rayons X.

Ces considérations nous permettent d'affirmer que les lignes obtenues sont la représentation directe de l'image des plans $(20\bar{1})$.

Parmi de nombreuses anomalies de structure, nous avons observé une dislocation se traduisant par la disparition d'un plan $(20\bar{1})$. Cette disparition s'accompagne d'un léger rétrécissement du cristal (*fig.* 3).

Nous avons été particulièrement intéressés par des cristaux enroulés en hélice. Des cristaux de ce type se rencontrent en examinant des spécimens, soit de phtalocyanate de cuivre, soit de phtalocyanate de platine.

Sur un cliché représentant une telle hélice, les zones striées occupant toute la largeur du cristal se répètent périodiquement. Aux endroits où elles sont apparentes, nous les voyons s'incurver et suivre la torsion du cristal. Un détail représenté sur la figure 4, les montre visibles sur une longueur de 200 Å.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) HILLIER et R. F. BAKER, *Phys. Rev.*, 61, juin 1942, p. 722 et 723.

(2) J. W. MENTER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 236, 1956, p. 119-135.

(3) J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 615.

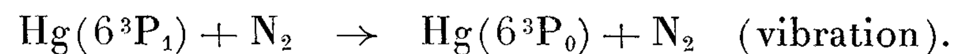
(4) J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1195.

(5) E. ABBE, *Arch. Mikr. Anat.*, 9, 1837, p. 413.

(Institut d'Optique électronique de Toulouse.)

OPTIQUE. — *Détermination de la section de choc de la transition* $6\,^3P_1 \rightarrow 6\,^3P_0$ *du mercure lors de chocs avec la molécule d'azote.* Note (*) de Mme **GEORGETTE LAROZE** et M. **JEAN-LOUIS COJAN**, transmise par M. Jean Cabannes.

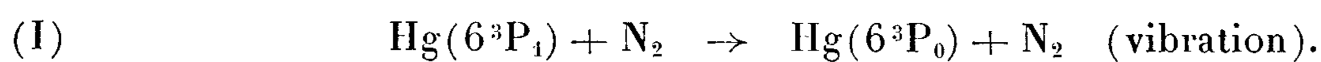
L'étude des variations de l'intensité de la raie interdite $\lambda_0 = 2655{,}4$ Å de la vapeur de mercure excitée optiquement par la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å, en fonction de la pression d'azote introduite, conduit à une section de choc de $\sigma^2 = 20$ Å^2 pour la transition



$$Hg(6\,^3P_1) + N_2 \rightarrow Hg(6\,^3P_0) + N_2 \quad \text{(vibration)}.$$

La vapeur de mercure, excitée optiquement par sa radiation de résonance $\lambda = 2537$ Å $(6\,^3P_1 \rightarrow 6\,^1S_0)$ en présence d'azote, présente une population simultanée du niveau $6\,^3P_1$ atteint par l'absorption de la raie $\lambda = 2537$ Å et

du niveau métastable $6\,^3P_0$ atteint lors de chocs de l'atome excité avec l'azote par la transition



(I) $$Hg(6\,^3P_1) + N_2 \rightarrow Hg(6\,^3P_0) + N_2 \quad \text{(vibration)}.$$

Elle émet alors la raie interdite $\lambda_0 = 2\,654,4$ Å $(6\,^3P_0 \rightarrow 6\,^1S_0)$ (1). Sa probabilité de transition n'existe que pour les seuls isotopes impairs, du fait de leur spin nucléaire non nul (2).

La très grande durée de vie du niveau $6\,^3P_0$ est utilisée pour créer une population appréciable en niveaux excités lors des essais de séparation photochimique des isotopes du mercure (3).

L'étude de la section de choc du processus (I) conduit à des résultats très différents suivant les méthodes employées : étude de l'absorption de la raie $\lambda = 4\,047$ Å (3), ou extinction de la raie de résonance $\lambda = 2\,537$ Å (4). Nous avons procédé à son étude directe par la mesure de l'intensité de la raie interdite. Elle est compliquée par l'apparition, dans la lumière diffusée par la vapeur, du pseudo-triplet $\lambda_1 = 2\,652,0$ Å $(6\,^3D_2 \rightarrow 6\,^3P_1)$, $\lambda_2 = 2\,653,7$ Å, $(6\,^3D_1 \rightarrow 6\,^3P_1)$, $\lambda_3 = 2\,655,1$ Å $(6\,^1D_1 \rightarrow 6\,^3P_1)$. Cette émission est due à une résonance en échelon. L'obtention d'un courant photoélectrique appréciable nécessite un arc excitateur puissant fonctionnant à basse pression (arc d'une longueur de 6 m, enroulé en spirale autour du tube laboratoire). La raie interdite apparaît alors comme un satellite faible de la raie λ_3 du pseudo-triplet; sa résolution sommaire ne peut s'obtenir qu'au détriment de la luminosité.

Nous avons pallié cet inconvénient en interposant entre l'arc et le tube laboratoire une cuve d'absorption d'épaisseur 1 cm remplie d'un filtre liquide constitué d'une solution aqueuse d'iode (108 mg/l) et d'iodure de potassium (150 mg/l). Ce filtre, étant rapidement altéré par le rayonnement de l'arc, circule dans la cuve avec un débit constant; il transmet 20 % de la radiation $\lambda = 2\,537$ Å et 1 % de la radiation $\lambda = 2\,650$ Å. Le niveau $6\,^3D_1$ est alors presque seul atteint par la vapeur de mercure, par l'intermédiaire de la raie $\lambda_4 = 2\,535$ Å $(6\,^3D_1 \rightarrow 6\,^3P_0)$, qui subsiste dans le rayonnement excitateur. Sauf pour de très faibles pressions d'azote, l'intensité de la raie λ_0 est alors très supérieure à celle de la raie λ_3.

Le nombre de chocs du type (I) subis par seconde par un atome $6\,^3P_1$ est

$$Z = 2\sigma^2 N \sqrt{2\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)},$$

N, nombre d'atomes d'azote par centimètre cube ;
M_1 et M_2, masses moléculaires du mercure et de l'azote ;
σ, section de choc du processus (I).

On trouve que le nombre d'atomes qui atteignent le niveau $6\,^3P_0$ est, en 1 s :

$$X = \frac{\tau Z}{1 + \tau Z} E,$$

où τ est la durée de vie du niveau $6\,^3P_1$ ($1,1.10^{-7}$ s). L'intensité I de la raie interdite est proportionnelle à X; la pression p de l'azote est proportionnelle à Z; la courbe expérimentale (*fig.* 1) concorde avec ces prévisions en prenant

$$\sigma^2 = 20 \text{ Å}.$$

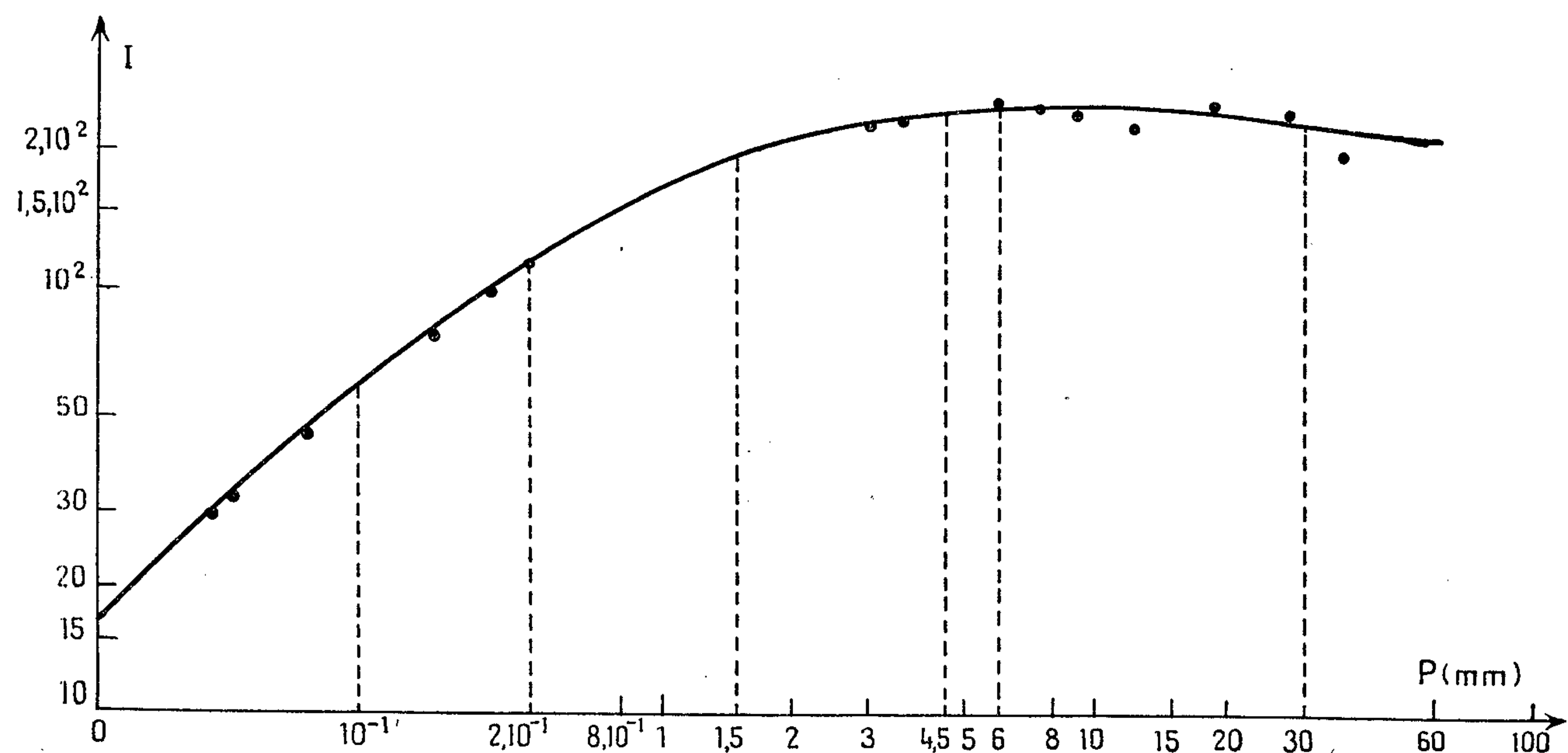


Fig. 1. — Intensité de la raie interdite $\lambda_0 = 2\,655,4$ Å en fonction de la pression d'azote exprimée en millimètres de mercure. (Coordonnées logarithmiques.)

La détermination précise de σ^2 s'effectue en observant que $1/X$ (ou $1/I$) varie linéairement en fonction de $1/Z$ (ou $1/p$); la droite obtenue expérimentalement en permet aisément la mesure (*fig.* 2).

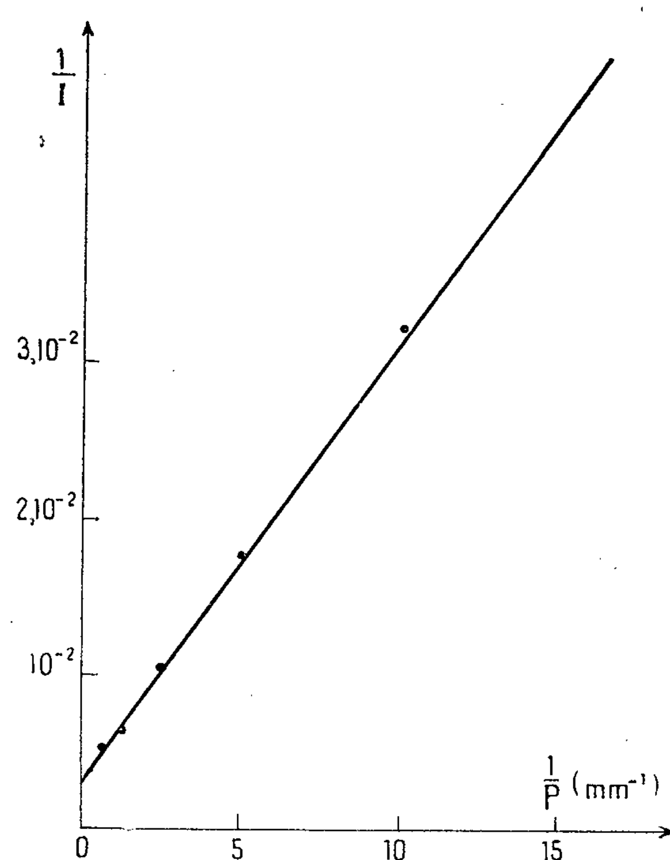


Fig. 2. — Variation de $1/I$ en fonction de $1/p$.

On doit remarquer que dès que la saturation est atteinte, pour une pression d'azote égale sensiblement à 2 mm, celle-ci peut être portée à de grandes

valeurs (100 mm) sans que l'intensité de la raie interdite baisse notablement. Ceci montre que le niveau métastable 6^3P_0 est presque insensible aux chocs avec l'azote. La très lente décroissance de l'intensité de la raie interdite doit plutôt être attribuée au fait que le déplacement des centres hyperfins de la vapeur excitée par effet de pression provoque une diminution de la quantité E et par conséquent de X; pour une pression d'azote de 30 mm, ce déplacement atteint 1/10ᵉ de la largeur Doppler.

(*) Séance du 15 septembre 1958.

(1) Wood, *Proc. Roy. Soc.*, **106**, 1924, p. 679.

(2) Mrozowski, *Z. Phys.* **108**, 1938, p. 204.

(3) Perked et Gunning, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1957, p. 1.

(4) Gaviola, *Phil. Mag.*, 6, 1928, p. 1154.

(5) Stuart, *Z. Phys.*, **32**, 1935, p. 262.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformation irréversible et variations de l'activité catalytique de gels mixtes silice-alumine.* Note (*) de MM. **Yves Trambouze, Marcel Perrin, Jean-Louis Weill** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Les gels mixtes silice-alumine à teneur limitée en alumine (5 à 30 g Al_2O_3 pour 100 g $Al_2O_3 + SiO_2$) sont des catalyseurs de craquage des hydrocarbures. Cette réaction, qui s'effectue généralement entre 480 et 500° C, provoque l'encrassement progressif de la masse de contact qui doit être périodiquement régénérée par l'air, traitement habituellement réalisé aux environs de 600°. Malgré ces régénérations, l'activité du catalyseur décroît progressivement. Divers travaux (1) ont été effectués en vue de déceler les effets de traitements thermiques sur la structure, la texture et l'activité des gels mixtes. Ils ont révélé d'importants changements de structure et de texture, mais pour des températures supérieures à 700° et qui ne sont jamais atteintes au cours de la catalyse et de la régénération, alors que la baisse permanente d'activité est observée après des chauffages moins énergiques.

Aussi nous sommes-nous proposés de suivre l'évolution des mêmes gels à des températures plus modérées que nos prédécesseurs et notamment à celles auxquelles ces solides sont soumis au cours de leur emploi industriel. Les gels examinés au cours des travaux résumés dans la présente Note sont, les uns des catalyseurs industriels, les autres des gels préparés par nos soins selon une méthode antérieurement décrite par de Mourgues et deux d'entre nous (2). Pour chaque gel, nous avons préparé une série d'échantillons par chauffage isotherme de 30 mn dans l'air à des tempé-

ratures comprises entre 375 et 1035° C. Sur les solides ainsi obtenus nous avons effectué des mesures de surface spécifique par la méthode B. E. T. [3] et des tests d'activité. Ceux-ci consistent à réaliser la décomposition du cumène en benzène et propène à 375° dans un « réacteur différentiel » inspiré de celui de Prater et Lago [4]. L'activité est exprimée en centimètres cubes de propène engendré par minute. D'autre part, chaque gel est soumis à l'analyse thermique différentielle en montée linéaire de température de 9°/mn.

Ainsi que de Mourgues [5], après d'autres auteurs, l'avait constaté, il faut porter ces gels à plus de 700 ou 750° pour provoquer une diminution de leur surface spécifique assez importante pour avoir des conséquences néfastes sur toute propriété interfaciale, donc sur leur activité catalytique. Le tableau I confirme qu'il en est de même pour les catalyseurs industriels examinés au cours du présent travail en donnant pour l'un d'eux les variations de la surface spécifique S_p en fonction de la température T du traitement préalable.

TABLEAU I.

T (°C)	20	372	450	565	630	675	750	875	1035
S_p (m^2/g)	450	510	592	545	515	500	457	335	<10

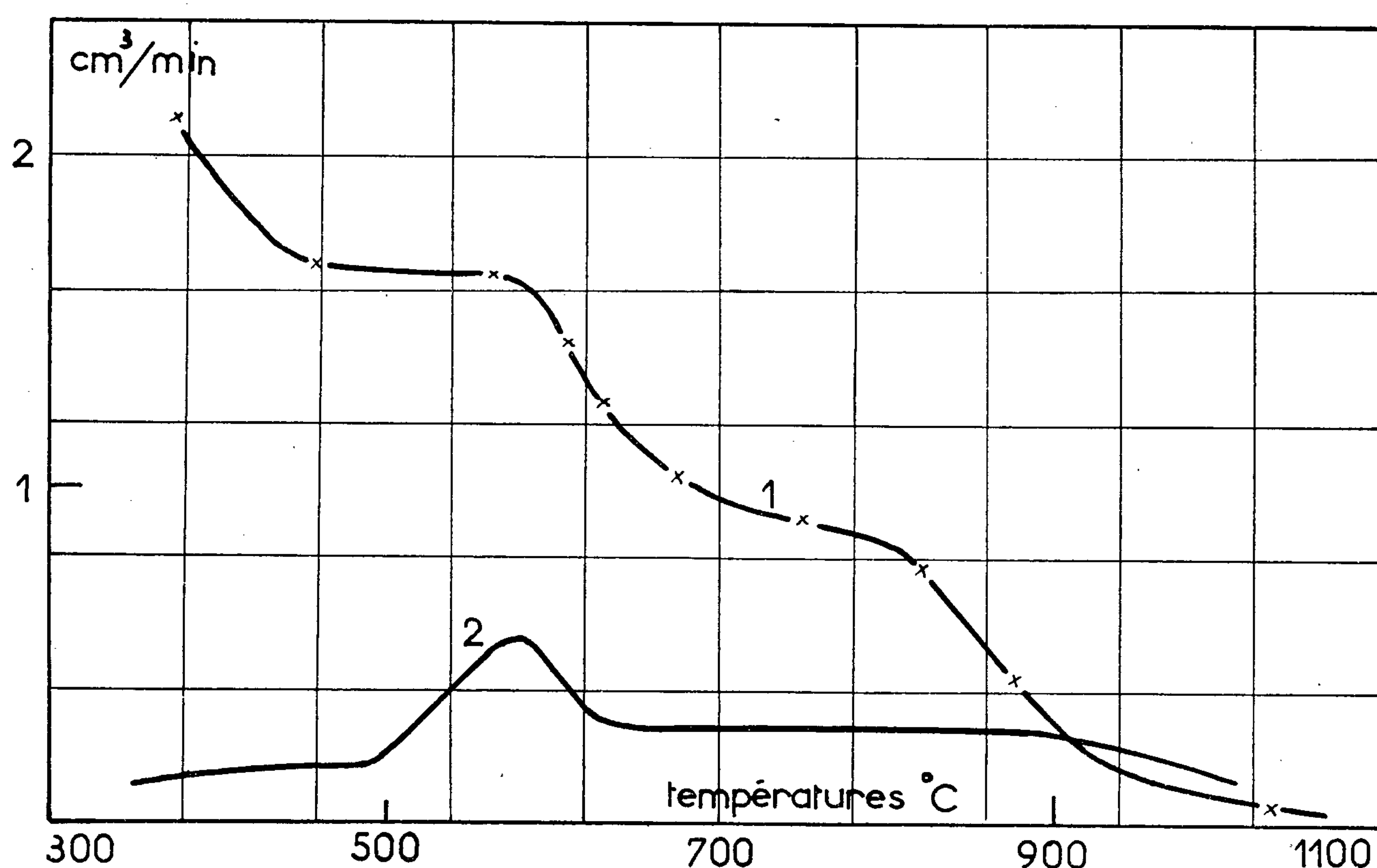
Par contre, l'activité catalytique, qui demeure pratiquement constante pour des échantillons traités auparavant à des températures comprises entre 450 et 550-580°, subit une première diminution brutale aux alentours de 600° et une seconde vers 800° comme le montre la courbe 1 de la figure 1 relative aux échantillons ayant fait l'objet des mesures de surface du tableau I. Il est clair que la dégradation de la texture poreuse n'est responsable que de la seconde baisse d'activité, mais non de la première.

Sur les courbes d'analyse thermique différentielle des mêmes gels (dont l'une est reproduite sur la figure 1, courbe 2) s'observe un pic exothermique dont le maximum, dans l'exemple cité, se situe vers 580°, donc sensiblement à la température où l'activité du gel commence à décroître. Cette transformation est irréversible. Elle se produit à des températures quelque peu différentes selon leur composition et leurs conditions d'élaboration, pour les gels préparés par nos soins comme pour certains catalyseurs industriels. Dans le même domaine de température, la conductibilité électrique des échantillons présente également des variations brutales.

Cette transformation irréversible n'est accompagnée d'aucune modification des caractères structuraux des gels. Ceux-ci peuvent être portés jusqu'à 700° sans perdre, à la diffraction X, leur caractère de solide amorphe. Il faut chauffer les échantillons à 770° au moins pour voir apparaître, de manière assez inattendue, une dizaine de raies de la cristobalite α.

Au cours des tests d'activité, nos échantillons s'encrassent et doivent être régénérés par l'air au bout d'un certain temps. Lorsque nous effectuons cette régénération à 450°, le catalyseur retrouve 95 % de son activité initiale, alors que si nous opérons à 600°, il n'en retrouve que 78 %.

Il est donc clair que la baisse permanente d'activité dont font preuve tous les catalyseurs de craquage constitués par des gels mixtes silice-alumine, n'a pas pour cause un effondrement de la texture poreuse qui



ne peut se produire qu'à des températures nettement plus élevées. L'action éventuelle de l'une ou l'autre des phases gazeuses mises alternativement au contact de ces catalyseurs en cours d'emploi et de régénération ne peut être écartée. Mais il est évident que tout traitement thermique ayant pour effet de provoquer la transformation exothermique irréversible qui n'avait pas été signalée jusqu'ici, entraîne une baisse sensible et permanente de l'activité des catalyseurs de ce type dans la dégradation des hydrocarbures.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) RIES, *Advances in Catalysis*, 4, 1952, p. 87; OBLAD, MILLIKEN et MILLS, *ibid*, 3, 1951, p. 230; BARRETT, SANCHEZ et SMITH, *ibib.*, 9, 1957, p. 551; GRAY, *J. Phys. Chim.*, 61, 1957, p. 1341.

(2) TRAMBOUZE, DE MOURGUES et PERRIN, *Comptes Rendus*, 233, 1951, p. 1770.

(3) BRUNAUER, EMMETT et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(4) PRATER et LAGO, *Advances in Catalysis*, 8, 1956, p. 293.

(5) DE MOURGUES, *Thèse*, Lyon, 1956, p. 30 et 37.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Décoration des lignes de dislocations par les précipités dans un alliage aluminium-cuivre à 4 % vieilli à 250° C.* Note (*) de M. **Pierre A. Jacquet**, Mme **Adrienne R. Weill** et M. **Jean Calvet**, transmise par M. Georges Chaudron.

On a pu saisir, dans l'alliage revenu 15 mn à 250° C après trempe, le début de la précipitation de la phase Al_2Cu (θ') décorant les joints de grains, les lignes de glissement et les sources multiplicatrices de dislocations. Le calcul montre que les contraintes de trempe dépassent légèrement la limite d'élasticité.

On a examiné au microscope optique équipé du contraste interférentiel à deux ondes polarisées (1) des échantillons d'alliage aluminium-cuivre à 4 % de haute pureté (cuivre O. F. H. C., aluminium contenant seulement 0,0015 % de fer et 0,0025 % de silicium).

Après laminage de l'alliage homogénéisé les plaquettes de 15 × 15 × 1,9 mm sont traitées 1 h à 540 ± 0,5° C, puis trempées à l'eau à 25° C. Ces échantillons ne subissent aucune déformation avant ou après les revenus effectués à 250 ± 0,1° C pendant des durées variant entre 15 mn et 25 h, et arrêtés à l'huile.

Une face de chaque plaquette est abrasée doucement sur les papiers potée d'émeri arrosés d'eau, puis polie électrolytiquement avec la technique du tampon (2).

La précipitation est déjà visible après le revenu de 15 mn, mais elle n'est pas généralisée. Les lieux privilégiés sont les contours des grains (*fig.* 1 et 2), les glissements isolés ou en bandes (*fig.* 2), enfin des figures généralement concentriques formées d'arcs de cercle (*fig.* 1), de boucles complètes (*fig.* 3), ou de demi-cercles (*fig.* 4). Parfois les arcs s'enroulent en spirale (*fig.* 1).

On reconnaît dans ces figures les représentations schématiques (3) ou les confirmations expérimentales antérieures (4) des sources multiplicatrices de dislocations.

Un calcul approché de la contrainte exercée par l'ensemble des boucles des figures 3 et 4 est possible à partir de la formule

$$\sigma = \frac{\mu b}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{l_i},$$

où μ est le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers et l_i le rayon des boucles concentriques. En prenant les constantes de l'aluminium on trouve dans les deux cas des valeurs de σ légèrement supérieures à 0,5 kg/mm², tandis que la limite d'élasticité de l'aluminium pur, à grosseur de grain égale, serait de l'ordre de 0,4 kg/mm² (5).

Compte tenu du fait qu'il s'agit d'un alliage à 4 % de cuivre un meilleur accord ne pouvait être escompté. On en conclut que les contraintes de trempe ont dépassé de peu la limite d'élasticité activant ainsi les sources multiplicatrices de dislocations qui ont été, comme les autres défauts du réseau, les premières à être décorées du précipité.

Des examens aux rayons X sur pointes usinées électrolytiquement ont confirmé la nature du précipité : la phase Al_2Cu (θ') qui à la température de 250° C se forme directement à partir de la solution solide ([6]). En outre la cinétique de son évolution a été déterminée par des mesures de paramètre. On trouve ainsi un très sensible appauvrissement en cuivre de la solution solide après 1 h à 250° C et la valeur finale du paramètre est acquise après 3 h à la même température.

Dans des alliages de même nature, mais de teneur en cuivre différente, souvent faiblement déformés par traction avant ou après vieillissement à 190° C ([7]), ([8]), il avait été déjà observé des dispositions très fragmentaires attribuées par les auteurs à la présence de sources de dislocations. Cependant les photomicrographies étaient obtenues au microscope électronique à un grossissement au moins 6 fois supérieur à celui utilisé ici. Au contraire, dans le cas du silicium décoré au cuivre ([3]) l'observation correspondait à un grossissement 15 fois moindre que le nôtre.

De telles variations d'échelle prouvent la généralité des lois commandant ces phénomènes.

Notons également le rapprochement qui s'impose entre les configurations décrites ici et celles précédemment signalées dans un alliage plus complexe (laiton β à l'aluminium) ([2]).

Un exposé plus détaillé de ces expériences sera publié ailleurs.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

([1]) G. Nomarski et Mme A. R. Weill, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 840; *Rev. Métallurgie*, 52, 1955, p. 121.

([2]) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2068.

([3]) F. C. Frank et W. T. Read, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 722.

([4]) W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1193.

([5]) B. Jaoul, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1952.

([6]) R. Graf, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.

([7]) H. Wilsdorf et D. Kuhlmann-Wilsdorf, dans *Defects in Crystalline Solids*, Éd. The Physical Society, Londres, 1955, p. 175.

([8]) G. Thomas et J. Nutting, dans *The Mechanism of Phase Transformation in Metals*, Éd. The Institute of Metals, Londres, 1956, p. 57.

([9]) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1799; Mme A. R. Weill et P. A. Jacquet, *Ibid.*, 239, 1954, p. 1801.



Fig. 1.— Joints de grains et lignes de dislocations circulaires ou en spirale décorés de précipités (G × 1000).

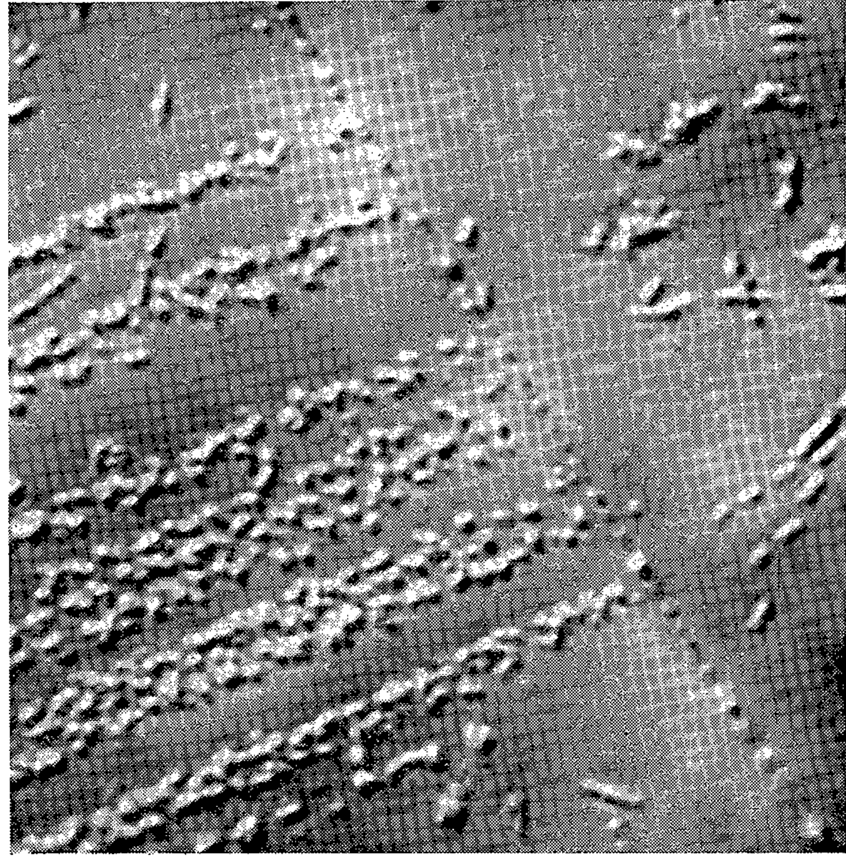


Fig. 2. — Joint de grain et bande de glissements parallèles décorés de précipité (G × 2500).



Fig. 3 — Une source multiplicatrice de dislocations photographiée, à quelques degrés près, dans son plan (G × 3000).

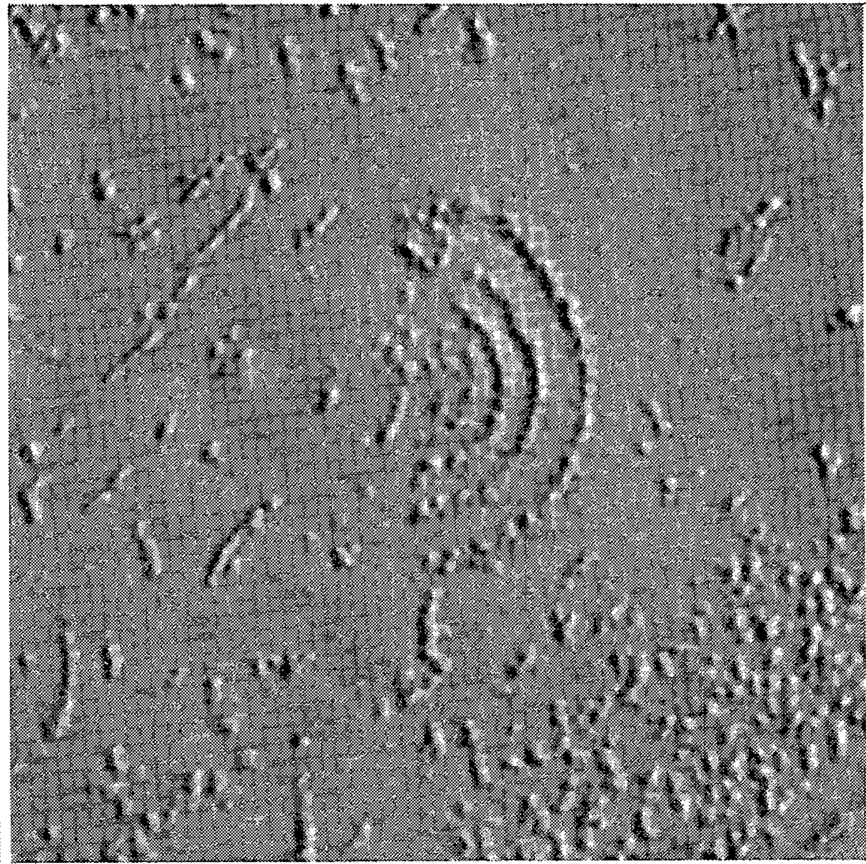


Fig. 4. — Une autre source multiplicatrice, dont une moitié seulement apparaît (G × 2500).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'influence de la température de vieillissement sur la précipitation du carbone dans le fer pur, par mesure de résistivité électrique aux très basses températures.* Note de M. **Bernard Migaud**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1) nous avions montré que la résistivité électrique aux très basses températures permettait de mettre en évidence une forme particulière de la précipitation du carbone dissous dans le fer α, après un vieillissement à 67°C. Nous montrons que, pour des températures de vieillissement plus élevées, la précipitation s'effectue en deux stades; ce phénomène est particulièrement net au voisinage de 150°C.

Les échantillons de fer pur électrolytique utilisés contiennent 0,075 % de carbone total, introduit par cémentation. Un recuit à 720° C suivi d'une trempe à l'eau permet de maintenir 0,020 % de carbone en solution solide de fer α et d'étudier le vieillissement dans les mêmes conditions de sursaturation.

Lorsque la précipitation est étudiée à 67° C, le rapport $\rho = R_{H_2}/R_{N_2}$ des résistivités dans l'hydrogène et l'azote liquides atteint une valeur voisine de 0,240; un écrouissage après trempe accélère la précipitation et nous avons vérifié la cinétique en exp $(-At^{2/3})$ prévue par A. H. Cottrell et B. A. Bilby (2), pour un allongement au moins égal à 1 %; l'écrouissage ne modifie pas la valeur limite vers laquelle on tend et celle-ci reste constante — dans la limite des erreurs — même si le vieillissement est prolongé jusqu'à deux mois à 67° C.

Pour des températures de vieillissement plus élevées, l'allure de la courbe représentative de ρ en fonction du temps est différente (*fig.* 1); on observe d'abord une variation rapide de la résistivité jusque vers $\rho = 0,240$, puis une décroissance plus lente; ce phénomène est particulièrement net au voisinage de 150° C. D'autre part, la valeur de la résistivité tend vers celle du fer pur électrolytique ne contenant pas de carbone dissous.

Il semble donc que la précipitation, à température relativement élevée, s'effectue en deux stades caractérisés par une cinétique différente; on remarquera que le passage d'une cinétique à l'autre apparaît pour une ordonnée assez voisine de la valeur obtenue après un vieillissement à 67° C.

Une représentation à plus grande échelle de la variation de ρ dans la première partie du phénomène $(0,450 < \rho < 0,240)$ permet de déterminer la chaleur d'activation avec une précision acceptable; on trouve ainsi $Q = (19\,300 \pm 1000)$ cal/mole pour les échantillons vieillis sans écrouissage et $(19\,400 \pm 2\,000)$ cal/mole pour ceux qui ont été allongés

de 1 % après trempe; cette valeur est précisément la chaleur d'activation pour la diffusion du carbone dans le fer α. Ceci indique donc que, dans le domaine de rapport des résistivités envisagé, et pour les températures élevées, la cinétique est la même que pour le vieillissement à 67° C, ce qui expliquerait que la transition entre les deux stades de précipitation apparaisse justement pour $\rho \sim 0{,}240$.

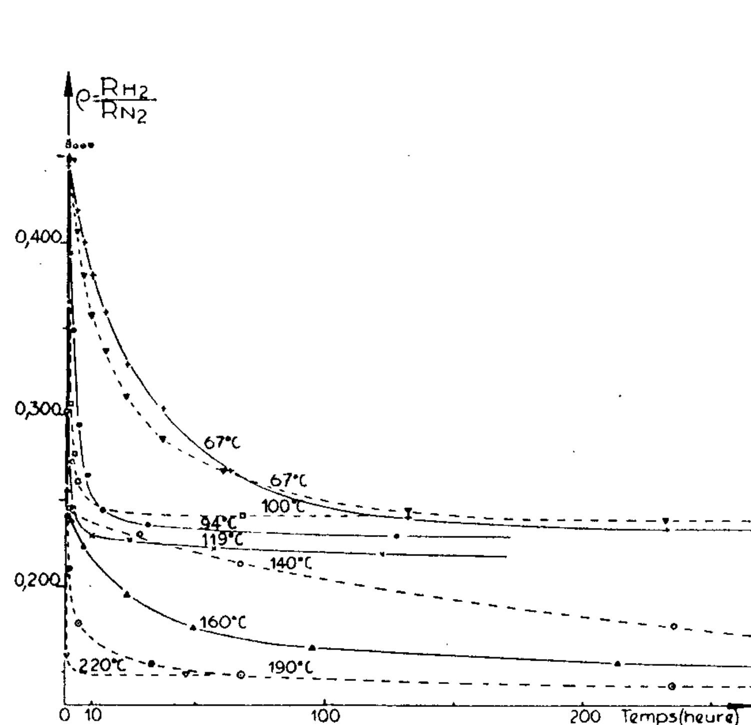


Fig. 1.

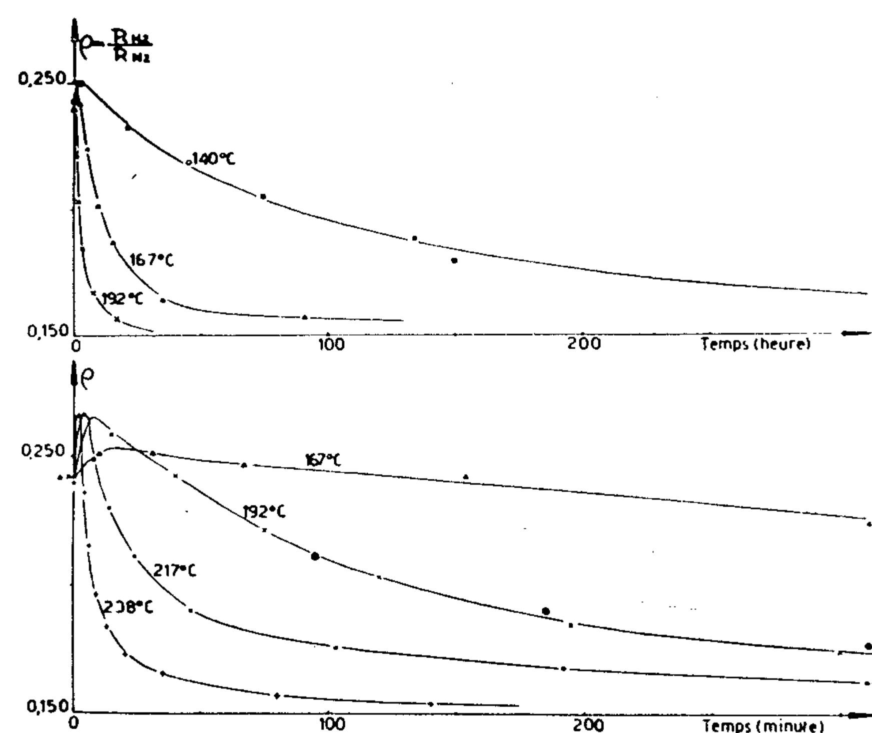


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence de la température de vieillissement sur la variation de la résistivité.
——— Après trempe à 720°C;
------ Après trempe à 720° et allongement de 1 %.

Fig. 2. — Variation de la résistivité après un vieillissement préliminaire de deux mois à 67°C.

Afin d'étudier dans des conditions identiques le deuxième stade de la précipitation, cinq échantillons ont été trempés à l'eau depuis 720° C, vieillis 2 mois à 67° C, puis portés respectivement à 140, 167, 192, 217 et 238° C (*fig.* 2). Au début de l'évolution on note une augmentation sensible du rapport des résistivités qui indiquerait probablement une redissolution de la phase précipitée à 67° C. D'autre part, on constate que les courbes de décroissance de ρ, obtenues après un vieillissement préliminaire à 67° C, se superposent sensiblement à celles obtenues après un vieillissement direct à température élevée (*fig.* 3); ainsi, quelle que soit la température qui nous permette de faire passer ρ de 0,450 à 0,240, la cinétique de la seconde partie de la précipitation semble être la même.

Pour cette seconde phase de la précipitation la chaleur d'activation calculée d'après la figure 3 est (22 000 ± 2 000) cal/mole (*fig.* 4); cette phase est donc, elle aussi, sous la dépendance de la diffusion du carbone; nous pensons qu'il s'agit d'un phénomène de coalescence.

En conclusion, la mesure de la résistivité électrique aux très basses températures nous a permis de mettre en évidence deux stades dans la

précipitation du carbone à partir d'une solution solide sursaturée de fer α; toutefois, ce phénomène n'est bien marqué que pour des températures de vieillissement relativement élevées; c'est ainsi qu'à 67° C, nous n'avons pu observer que le premier stade; il faudrait, en effet, prolonger le vieillissement pendant environ trois années pour que la résistivité atteigne la

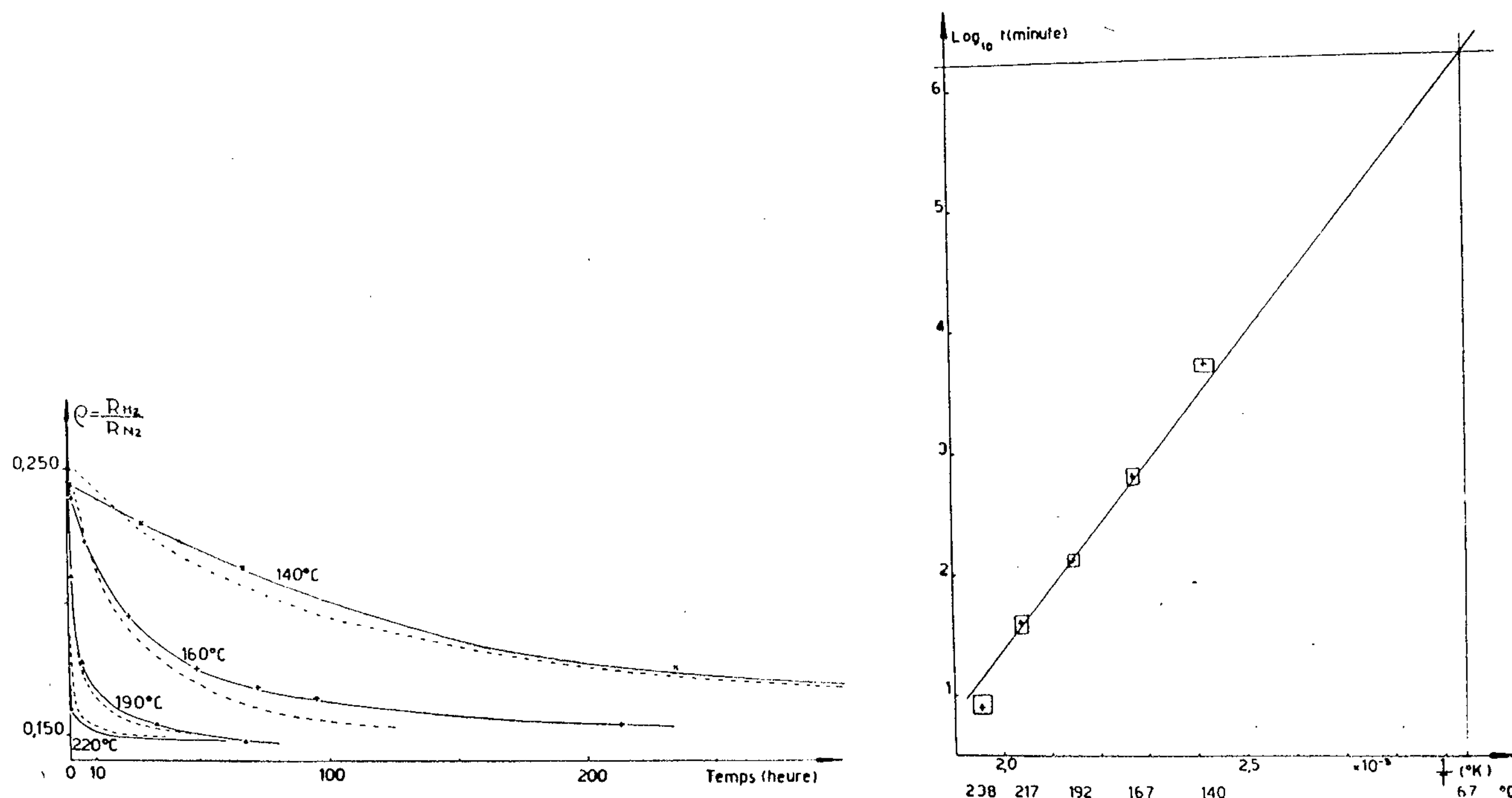


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la résistivité, au cours de la deuxième phase de la précipitation.
——— Vieillissement direct à la température indiquée, après la trempe à l'eau (*fig.* 1);
------ Après un vieillissement préliminaire à 67° C (*fig.* 3).

Fig. 4. — Détermination de la chaleur d'activation, dans le cas de la figure 3 (t est le temps nécessaire pour que ρ atteigne la valeur 0,200).

valeur 0,200 (*fig.* 4). Le premier stade est rapide et doit correspondre à une précipitation fine; la formation de ce type de précipitation coïncide avec la variation importante des caractéristiques mécaniques au cours du vieillissement ([3]); le second stade est beaucoup plus lent et nous l'attribuons à un phénomène de coalescence que nous nous proposons de confirmer par la micrographie électronique.

([1]) B. Migaud et M. Wintenberger, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 425.

([2]) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A, **62**, 1949, p. 49.

([3]) B. Migaud et J. Talbot, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1771; **245**, 1957, p. 2282.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conditions de fixation dans un solvant de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose.* Note (*) de M. **Jean Quinchon**, transmise par M. Paul Pascal.

La condensation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose a été étudiée en solution à différentes températures en fonction du choix du solvant et du mode d'addition de la soude.

La réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose a déjà été étudiée par de nombreux auteurs, entre autres Sönnerskog ([6]) et Fournier ([1]). Nous avons cherché à préciser les conditions opératoires de cette réaction, en vue d'élucider le mécanisme de la fixation. L'étude a été effectuée en solution, avec un très grand excès d'oxyde d'éthylène pour pouvoir en étudier la cinétique, et la comparer avec celle de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur l'eau et les alcools ([2]), ([3]).

Mode opératoire. — L'alcali cellulose est préparée à partir de coton-linters par trempage de 1 h dans la soude aqueuse à 20 %, suivi d'un essorage à un degré de pressage voisin de 2,6. Après réaction sur une solution d'oxyde d'éthylène préparée à l'avance, dont la concentration a été déterminée d'après Miller ([7]), le produit obtenu fortement coloré en général, est purifié par dissolution dans l'acide acétique glacial et reprécipitation par l'acétate d'éthyle (opération répétée jusqu'à obtention d'un taux de cendres inférieur à 1 %).

Le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées par groupe glucose, ou « module de substitution » (M. S.) est mesuré par le dosage alcoxylique de Morgan ([8]) qui nous a donné une précision de l'ordre de 3 %.

Influence de la concentration en oxyde d'éthylène. — Nous avons vérifié, dans une série de réactions à 49° C en milieu acétonique, que le module de substitution est proportionnel à la concentration en oxyde d'éthylène dans la solution utilisée : c'est une réaction d'ordre zéro, ce qui indiquerait que c'est la diffusion du réactif dans l'édifice cellulosique qui commande la vitesse de réaction, du moins à cette température.

Influence de la durée de réaction. — 1. *Réactions à basse température.* — Une série de réactions effectuées à la température de — 7° C en solution dans l'éther de pétrole, nous a montré que le module de substitution augmente régulièrement avec le temps pour tendre vers une limite voisine du monoéther.

Durée de réaction	1 jour.	3 jours.	5 jours.	7 jours.	1 mois.
M. S.	0,13	0,57	0,90	1,03	0,93

Concentration de la solution : 95 g/l C_2H_4O.

Proportions réactionnelles : 4 g de cellulose pour 400 cm³ de solution.

2. *Réactions à température moyenne.* — D'une manière générale, une élévation de température accélère la réaction : en solution acétonique, à une concentration de 50 g/l, pour obtenir un M. S. voisin de 0,90, il faut : 18 h à 32° C, 7 h à 40° C, 4 h 30 à 48° C.

INFLUENCE DU SOLVANT. — Le solvant utilisé joue un rôle important dans la réaction : nous avons noté en effet des différences sensibles selon le solvant choisi.

1. *A basse température.* — La fixation se fait facilement dans l'éther de pétrole, mais n'a pas lieu du tout dans l'acétone ou la diméthylformamide : après 7 jours à — 7° C, dans une solution acétonique à 160 g/l, le module de substitution obtenu ne dépasse pas 0,09 (résultat déjà obtenu au bout de 24 h).

2. *A température moyenne.* — La différence entre l'acétone et l'éther de pétrole diminue au fur et à mesure de l'élévation de la température de réaction : au-dessus de 40° C, l'acétone est seule utilisable, et donne d'excellents résultats :

— après 16 h vers 20° C : M. S., 0,16 dans l'acétone à 140 g/l; M. S., 0,94 dans l'éther de pétrole à 96 g/l;

— après 8 h à 40° C : M. S., 0,51 dans l'acétone à 140 g/l; M. S., 0,67 dans l'éther de pétrole à 96 g/l;

— après 3 h à 49° C : M S., 0,81 dans l'acétone à 52 g/l.

Par contre, la fixation dans la diméthylformamide reste impossible même à la température de 70° C (M. S., 0,08 après 3 h).

INFLUENCE DE LA SOUDE. — 1. *Réaction sur la cellulose mercerisée.* — L'oxyde d'éthylène ne se fixe absolument pas sur la cellulose mercerisée, c'est-à-dire gonflée par la soude, puis débarrassée complètement de celle-ci par neutralisation. Le rôle de la soude ne serait donc pas simplement de faciliter la pénétration de l'oxyde d'éthylène par un gonflement de la fibre.

2. *Réaction sur la cellulose en présence de soude.* — Au contraire, si l'on fait réagir l'oxyde d'éthylène, en solution, sur de la cellulose « activée » (c'est-à-dire traitée successivement par l'eau, l'alcool et le tétrachlorure de carbone), en ajoutant au dernier moment une quantité mesurée de soude, il y a une fixation notable. Mais cette condensation est beaucoup plus longue qu'avec l'alcali-cellulose.

Exemple. — En solution éther de pétrole 96 g/l, la cellulose activée donne M. S., 0,39 après 17 h de réaction à 40° C.

Nous avons remarqué d'ailleurs que cette fixation est pratiquement impossible à froid : à — 7° C, au bout de 7 jours, on ne dépasse pas M. S., 0,10, et qu'à chaud, elle est meilleure en solution acétonique (nous avons pu obtenir un produit M. S., 0,94). D'autre part, une quantité de soude très faible, nettement inférieure à celle portée par l'alcali-

cellulose est suffisante : un excès gêne, au contraire, la fixation de l'oxyde d'éthylène, car il favorise préférentiellement les réactions secondaires sur l'eau. De même, si la soude est ajoutée à l'avance dans l'acétone, la fixation est nettement moins bonne. Enfin, l'addition de soude méthanolique ne permet pas cette réaction. L'eau est donc également indispensable [résultat semblable pour les alcools ([6])].

Conclusion. — La soude participe donc directement à la réaction de fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose. Pour qu'il y ait condensation sur la cellulose, comme d'ailleurs sur l'eau et les alcools, il faut une molécule de soude présente à l'endroit même de la condensation. Ce n'est pas la molécule $CH_2—CH_2$ (pont O) qui réagit, mais sans doute une forme intermédiaire $\bar{O}—CH_2—CH_2—OH$ qui n'existe qu'au voisinage des ions OH^- de la soude de la même manière que dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau et les alcools [*voir* ([3])].

(1) $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + OH^- \rightarrow \bar{O}—CH_2—CH_2OH$ (réaction lente),

(2) $Cell—OH + \bar{O}—CH_2—CH_2OH \rightarrow Cell—O—CH_2CH_2OH + OH^-$ (réaction rapide).

La réaction se ferait donc en trois stades :

— Diffusion de l'oxyde d'éthylène dans les fibres qui, à température moyenne, conditionne la vitesse de réaction et sur laquelle le choix du solvant influe fortement : l'acétone, miscible à la soude aqueuse, porte l'oxyde d'éthylène au cœur même de la fibre, mieux que l'éther de pétrole;

— Formation d'un ion intermédiaire actif à la rencontre des OH^-, d'après l'équation (1). C'est, d'après Ingold, une réaction nucléophile « SN 2 » qui est défavorisée par un solvant polaire, comme l'acétone, et dont la vitesse est fortement diminuée à basse température; ce stade devient alors prépondérant, ce qui explique les résultats obtenus à — 7° C, en particulier l'impossibilité d'obtenir une fixation importante soit en milieu acétonique, soit en l'absence d'alcali-cellulose;

— Réaction de cet ion intermédiaire actif sur les OH de la cellulose d'après l'équation (2), parallèlement d'ailleurs avec celle sur ceux de l'eau, ce qui limite fortement le rendement, surtout aux températures élevées.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

([1]) P. L. E. Fournier, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 75.
([2]) H. Hibbert, *Canad. J. Research*, 8, 1953, p. 102.
([3]) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, New-York, 1953, p. 341 et suiv.
([4]) Miller, *Analyst.*, 76, 1951, p. 187-248.
([5]) P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 500.
([6]) S. Sönnerskog, *Some Ethers of Cellulose and Starch*, Domsjö, 1952

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'équilibre entre l'iode et l'iodure de strontium dans les solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude de l'équilibre entre l'iode et l'iodure de strontium dans les solutions aqueuses, effectuée par la méthode des variations continues appliquée à la spectrophotométrie montre que dans les solutions diluées il se forme le polyiodure $(I_3)_2Sr$ dont la constante de dissociation est égale à $K_{(25°)} = 1,3.10^{-3}$.

La solubilité élevée de l'iode dans les solutions aqueuses des iodures est due à la formation des polyiodures. Le phénomène a été notamment étudié dans le cas des iodures alcalins. Dans deux travaux antérieurs ([1]), ([2]) j'ai donné les résultats concernant l'étude du phénomène dans le cas des iodures de calcium et du baryum. On trouvera ici les résultats relatifs au strontium. Berzelius ([3]), le premier, a signalé la solubilité élevée de l'iode dans les solutions aqueuses de I_2Sr. J. Meyer ([4]) a par la suite mesuré cette solubilité et il l'a trouvée égale à 0,6616 g de I_2 par litre d'une solution aqueuse 10 % de I_2Sr (à 13,5°C), c'est-à-dire environ 245 fois plus élevée que celle de l'iode dans l'eau pure de même température. On doit donc s'attendre à la formation d'un ou plusieurs polyiodures du strontium. En ce qui concerne la formule du polyiodure formé, des travaux antérieurs aboutissent à des résultats non concordants. Pour élucider ce problème j'ai étudié l'équilibre entre I_2 et I_2Sr dans des solutions aqueuses par la méthode des variations continues appliquée à la spectrophotométrie, méthode qui permet en principe de constater si un seul ou plusieurs polyiodures se sont formés dans la solution et de déterminer dans le cas d'un seul polyiodure la formule chimique de ce dernier et la constante K de l'équilibre qui conduit à sa formation. Dans ce but j'ai étudié les spectres d'absorption ultraviolets de mélanges provenant des solutions équimoléculaires de I_2 et de I_2Sr dans le domaine de concentration de 10^{-6} M à 10^{-3} M et pour différentes longueurs d'onde comprises entre 2 600 et 5 000 Å. [Les mélanges étudiés ont été constitués avec x cm³ de la solution de I_2Sr et $(1-x)$ cm³ de la solution de l'iode.]

Cette étude a montré que dans tous les cas, les courbes expérimentales $D = f(x)$ présentent un seul maximum dont la valeur X_M n'est pas stable mais varie avec la concentration des solutions. Ce déplacement du maximum montre que les solutions primitives de I_2 et I_2Sr ne sont pas équimoléculaires vu leur relation moléculaire dans la réaction d'équilibre. J'ai ensuite étudié les mélanges provenant de solutions équimoléculaires en I_2 et I^-. Les courbes $D = f(x)$ obtenues par ces solutions montrent de même un seul maximum qui ne se déplace pas avec la concentration des solutions et dont la valeur est égale à 0,5. La figure 1 représente une série de courbes $D = f(x)$. Les

courbes (1-5) correspondent à des solutions de concentration $0,5.10^{-3}$ M (en I_2 et I^-) et à des longueurs d'onde 2900, 2850, 2800, 3600, 2700 et 3200 Å.

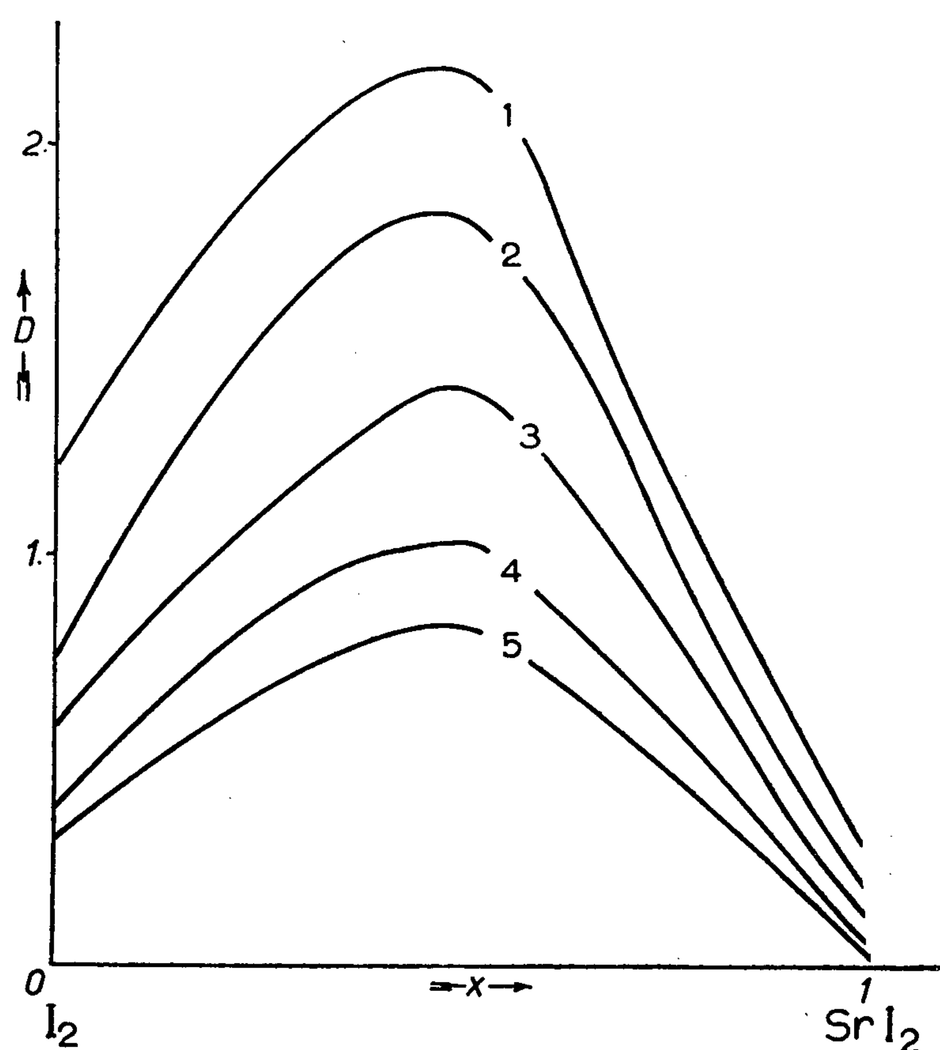


Fig. 1. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en I_2 et I_2Sr. Concentration des solutions $0,5.10^{-3}$ M.

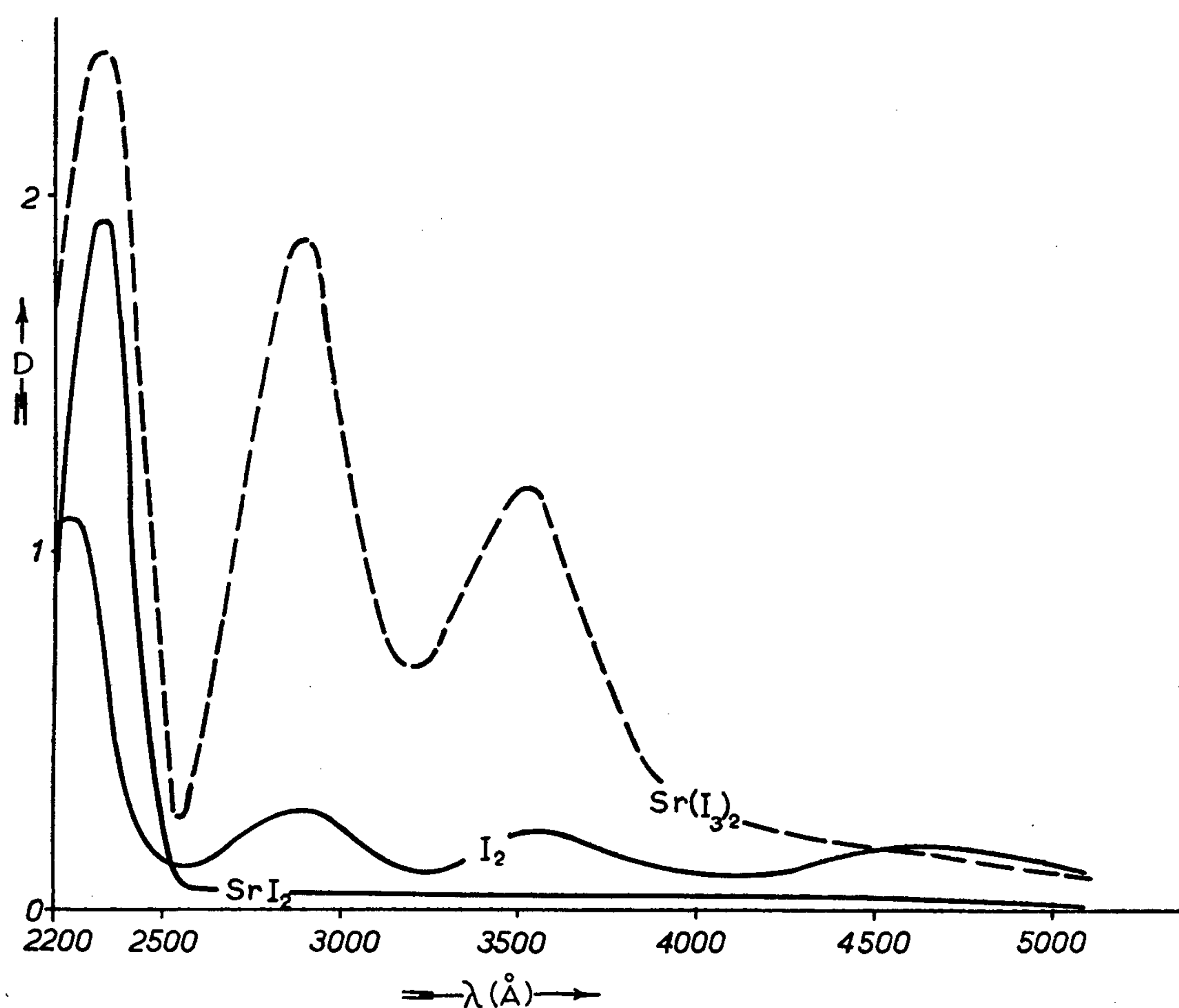
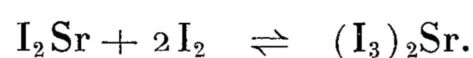


Fig. 2. — Courbes $D = f(x)$ des solutions de I_2 I_2Sr et $(I_3)_2Sr$. Concentration des solutions $0,25.10^{-3}$ M.

respectivement. La figure 2 représente les courbes $D = f(\lambda)$ pour les solutions primitives d'une part et pour leur mélange équimoléculaire d'autre part. La concentration des solutions est égale à $0,25.10^{-3}$ M et la longueur d'onde varie de 2 200 à 5 000 Å (épaisseur du liquide traversé 1 cm).

Étant donné que $X_M = 0,5$ il en résulte que dans la réaction d'équilibre $m I_2 + n I^- \rightleftharpoons I^-_{2m+n}$ on aura $m = n$. Par conséquent la réaction d'équilibre qui a lieu doit être



$$I_2Sr + 2I_2 \rightleftharpoons (I_3)_2Sr.$$

La constante d'équilibre a été déterminée d'après les relations suivantes. Si x, x' représentent respectivement la composition des deux mélanges ayant la même valeur de densité optique D et par conséquent la même concentration (Z) en polyiodure on doit avoir

$$Z = \frac{\rho\Gamma}{(\rho - 1)}[1 - (x + x')] \qquad \text{et} \qquad K = \frac{[\Gamma(1 - x) - Z][\rho\Gamma x - Z]}{Z}$$

(Γ, Γ' étant la concentration des solutions de I_2 et I_2Sr respectivement et $\rho = \Gamma/\Gamma'$).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

x.	x'.	Γ.	Γ'.	e.	Z.	$K_{(25°)}$.
0,447	0,456	10^{-3}	2.10^{-3}	2	$0,194.10^{-3}$	$1,29.10^{-3}$
0,240	0,589	$0,2\ .10^{-3}$	2 »	10	0,038 »	1,32 »
0,342	0,618	0,05 »	0,25 »	5	0,002 »	1,29 »
0,361	0,543	0,25 »	10^{-3}	4	0,032 »	1,31 »
0,309	0,541	0,5 »	2.10^{-3}	4	0,10 »	1,27 »
0,337	0,563	0,2 »	10^{-3}	5	0,025 »	1,33 »
0,312	0,506	0,25 »	2.10^{-3}	8	0,052 »	1,32 »
0,234	0,361	10^{-3}	10^{-2}	10	0,45 »	1,32 »
0,210	0,506	$0,5\ .10^{-3}$	5.10^{-3}	10	0,158 »	1,33 »
0,428	0,508	0,1 »	0,5 »	5	0,008 »	1,28 »
0,314	0,371	2,5 »	10^{-2}	4	1,05 »	1,32 »
0,203	0,573	0,2 »	3.10^{-3}	15	0,048 »	1,30 »
0,426	0,594	0,25 »	0,125 »	0,5	0,005 »	1,33 »
0,210	0,610	0,1 »	2 »	20	0,019 »	1,31 »

On déduit de ces résultats que la valeur moyenne de la constante K est égale à $K_{25°} = 1,308.10^{-3}$.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) P. SAKELLARIDIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 282.

(2) P. SAKELLARIDIS, *Chimica Chronica*. No special décembre 1957, p. 47.

(3) BERZELIUS, *Pogg. Ann.*, 19, 1830, p. 296.

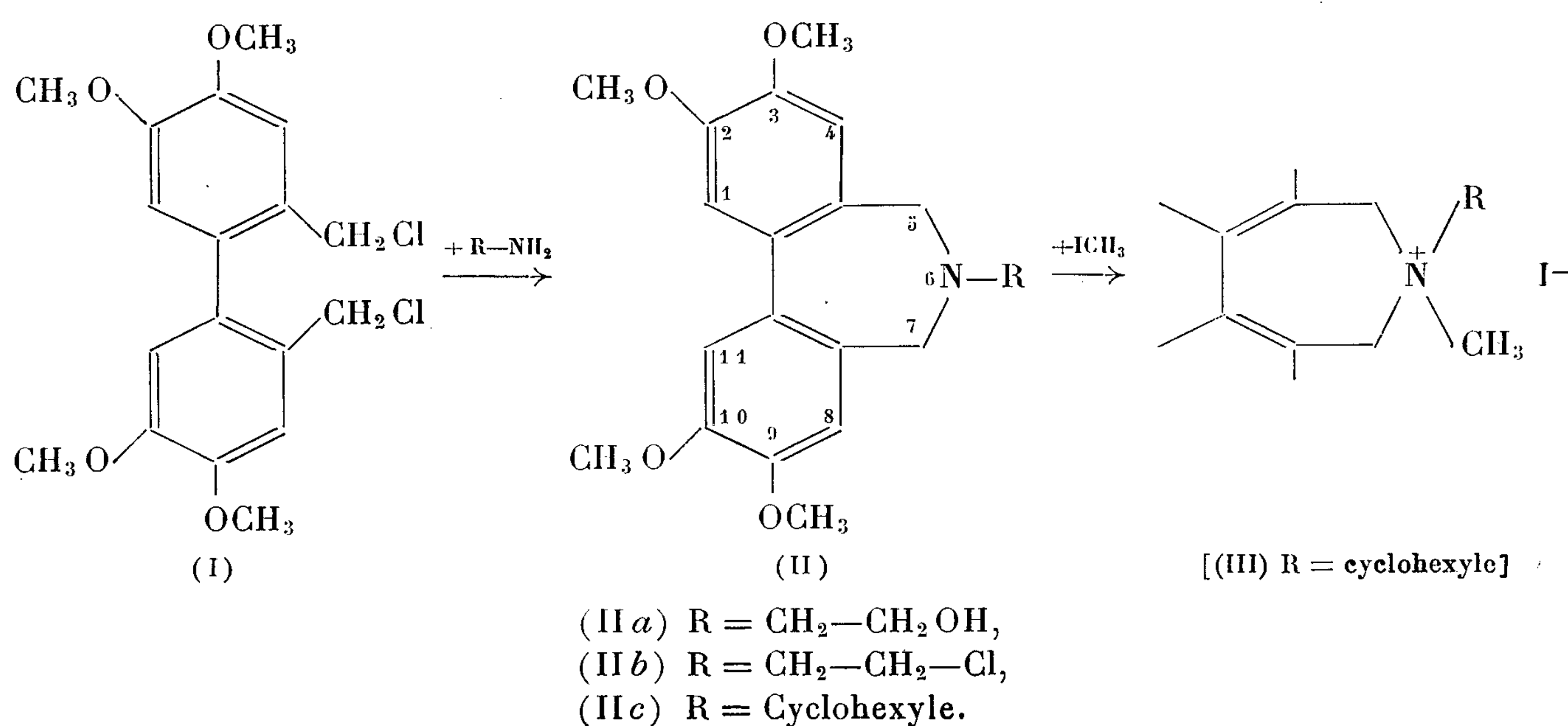
(4) J. MEYER, *Z. anorg. Chem.*, 30, 1902, p. 113.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines sur le bis-(chlorométhyl)-2.2′ tétraméthoxy-4.5.4′.5′ biphényle. Synthèse de dérivés N-substitués du tétraméthoxy-2.3.9.10 dibenzo (c.e) dihydro-5.6 azépine.* Note (*) de Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine** et M. **Raymond Quelet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Réagissant sur des amines primaires, le bis-(chlorométhyl)-2.2′ tétraméthoxy-4.5.4′.5′ biphényle a donné uniquement la réaction de cyclisation qui engendre un dérivé N-substitué du tétraméthoxy-2.3.9.10 dibenzo (*c.e*) dihydro-5.6 azépine. Par un processus analogue, on obtient, avec une amine secondaire, le sel de dibenzo (*c.e*) azépinium correspondant.

Du fait de leur configuration, les dérivés bis-(halogénométhylés)2.2′ du biphényle se prêtent à des réactions de cyclisation conduisant à des composés renfermant trois cycles condensés. C'est ainsi que le bis-(chlorométhyl)-2.2′ tétraméthoxy-4.5.4′.5′ biphényle réagissant sur le malonate d'éthyle sodé donne uniquement le diester à noyau dibenzocycloheptadiénique ([1]). De même, par action des amines primaires sur le bis-(bromométhyl)-2.2′ biphényle, il a été préparé toute une série de dérivés N-substitués du dibenzo (*c.e*) dihydroazépine ([2]). C'est une extension de cette réaction que nous avons envisagée en étudiant l'action du bis-(chlorométhyl)-2.2′ tétraméthoxy-4.5.4′.5′ biphényle sur deux amines primaires : l'aminoéthanol et la cyclohexylamine, sur quelques amines secondaires : diéthylamine, pipéridine et morpholine, et enfin sur l'ammoniac.

1. *Action des amines primaires.* — La réaction est effectuée en chauffant le dérivé bis-(chlorométhylé) (I) avec l'amine avec ou sans solvant. Même avec un grand excès d'amine primaire le dérivé du dibenzoazépine s'obtient avec un excellent rendement.

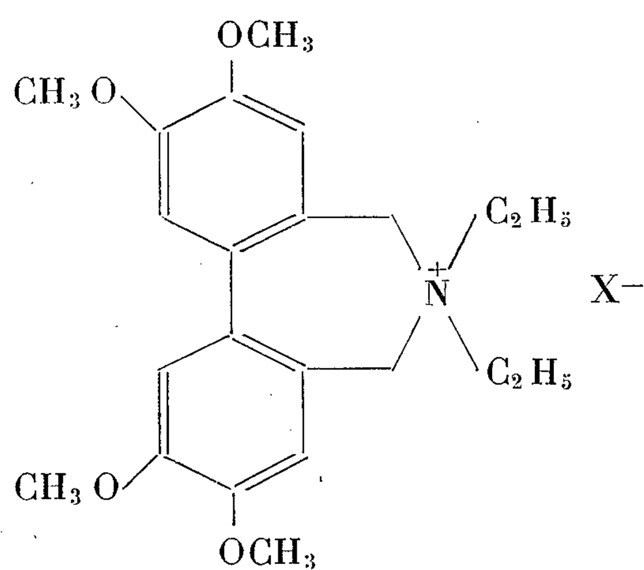


(II*a*) $R = CH_2—CH_2OH$,
(II*b*) $R = CH_2—CH_2—Cl$,
(II*c*) R = Cyclohexyle.

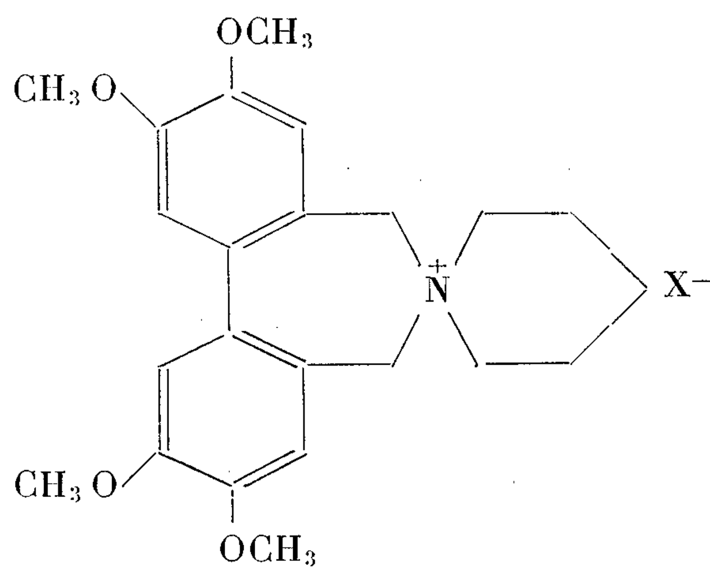
Avec la monoéthanolamine on obtient ainsi le *N-éthylol tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépine* (II *a*), cristaux avec 1/2 H_2O, F 186-187° [3]. Traité par le chlorure de thionyle en milieu benzénique, il conduit au dérivé N-(ω-chloroéthylé) correspondant (II *b*) isolé sous forme de chlorhydrate, paillettes jaune pâle, F 178-179°.

Par action de (I) sur la N-cyclohexylamine on prépare aisément le *N-cyclohexyl tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépine* (II *c*) qui cristallise dans le méthanol (paillettes blanches, F 92°) avec 1 mol d'alcool qu'il perd à la fusion. Il réagit en solution alcoolique sur ICH_3 pour donner l'*iodure de méthyl-hexyl-azépinium* correspondant (III), F 233-234°. Ce dernier, ainsi que les azépines décrits, donnent très aisément des picrates jaunes bien cristallisés.

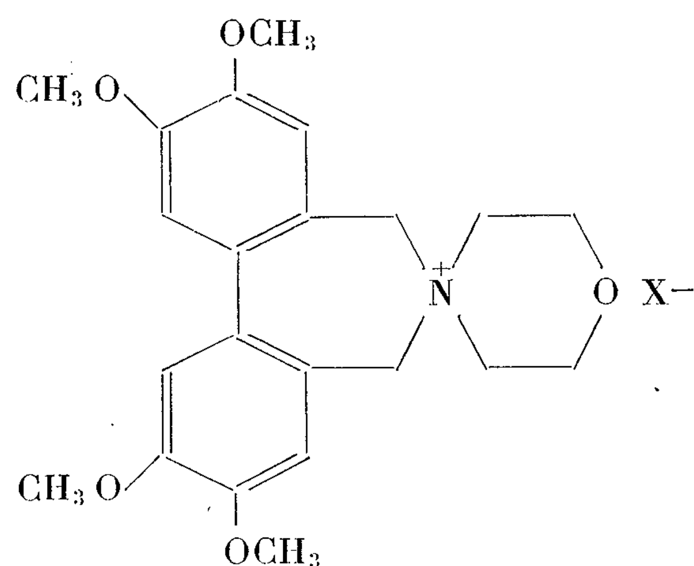
2. *Action des amines secondaires.* — Comme dans le cas des amines primaires, le dérivé bis-(chlorométhylé) ne réagit que sur une seule molécule d'amine et l'on isole avec un rendement d'environ 60 % les chlorures d'azépinium correspondants.



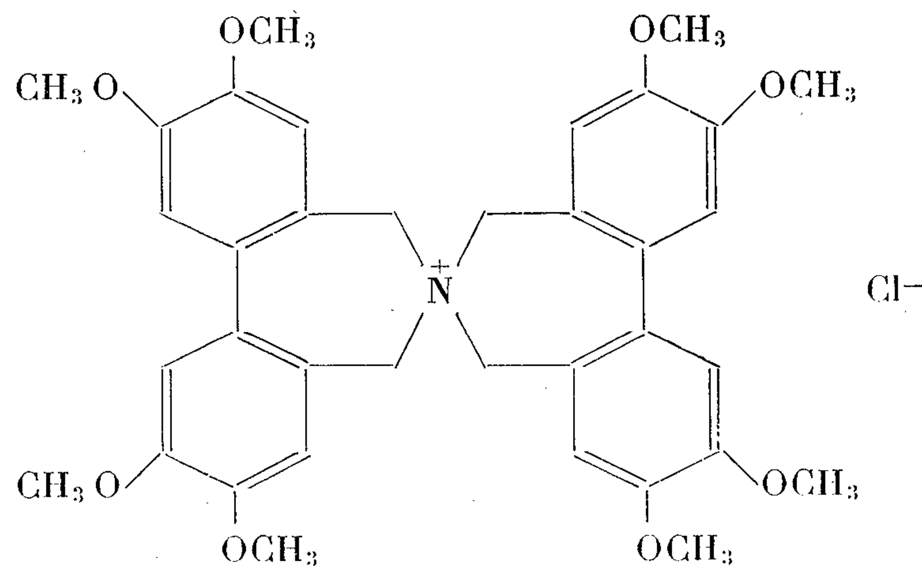
(IV*a*) X = Cl,
(IV*b*) X = ion picrate;



(V*a*) X = Cl,
(V*b*) X = ion picrate;



(VI*a*) X = Cl,
(VI*b*) X = ion picrate;



(VII)

Ces sels sont incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Traités

en solution alcoolique par l'acide picrique, ils donnent les picrates correspondants qui précipitent sous forme de cristaux jaunes.

Avec la diéthylamine, nous avons obtenu ainsi le *chlorure de N-N-diéthyl tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépinium* (IV *a*) aiguilles (éther-alcool) retenant 2 H_2O, F 285-286°; picrate (IV *b*), F 234-236°.

Les amines secondaires cycliques, pipéridine et morpholine, ont donné respectivement les chlorures d'*aza-spiro pipéridino tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépinium* (V *a*), F 315-316° et le *chlorure d'aza-spiro* (*morpholino*) *tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépinium* (VI *a*), cristaux avec 1/2 HCl (alcool), F 168°.

3. *Action de* NH_3. — Il est intéressant de signaler qu'en traitant une solution chaude du dérivé dichlorométhylé-(1) par un courant de gaz ammoniac, nous avons obtenu le *chlorure d'aza-spiro* (*bis-tétraméthoxy*-2.3.9.10 *dibenzo* (*c.e*) *dihydro*-5.6 *azépinium*) (VII), résultant de l'action d'une deuxième molécule du dichlorure (I) sur l'azépine formé dans un premier stade. Le picrate correspondant s'obtient sous forme d'aiguilles jaunes, F 306-307°.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) R. Quelet et Mme E. Matarasso-Tchiroukhine, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 918.

(2) W. Wenner (Hoffman-La-Roche Inc.), U.S.P. n° 2.619.484, 25 novembre 1952.

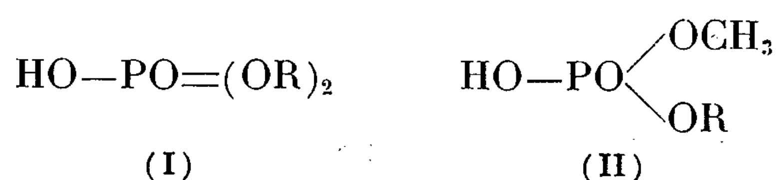
(3) Une description plus détaillée des composés obtenus, ainsi que les analyses correspondantes, seront données dans un autre périodique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des di-esters mixtes de l'acide orthophosphorique*. Note de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Mohamed Selim** et **Pierre Leduc**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les tri-esters diméthyl-alcoyl (ou aryl) orthophosphoriques réagissent sur la triméthylamine pour conduire à des méthyl-alcoyl ou méthyl-aryl phosphates de tétraméthylammonium. L'ion tétraméthylammonium peut être éliminé, soit à l'aide de résines « échangeuses d'ions », soit par double décomposition.

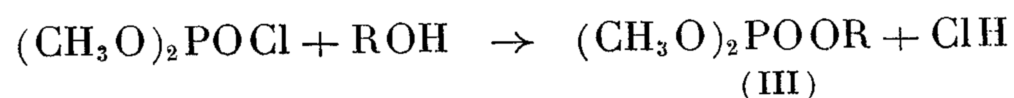
Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué une nouvelle méthode de préparation des di-esters symétriques (I) de l'acide orthophosphorique comportant trois étapes.

Dans cette Note, nous décrirons la préparation de di-esters mixtes (II) de l'acide orthophosphorique renfermant un groupement « méthyle ».



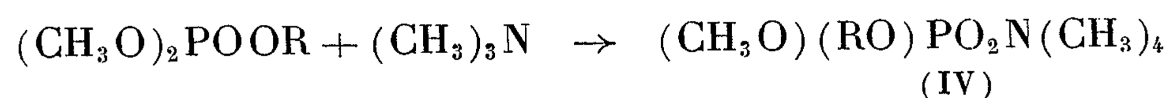
Cette méthode s'inspire de celle utilisée pour obtenir des di-esters symétriques (I) et s'effectue également en trois étapes :

1° *Préparation des tri-esters diméthyl-alcoyl (ou aryl) orthophosphoriques* (III) par action du chlorure de l'acide diméthylphosphorique sur le dérivé sodé de l'alcool ou du phénol choisi ou sur l'alcool en présence de pyridine anhydre.



$$(CH_3O)_2POCl + ROH \rightarrow \underset{(III)}{(CH_3O)_2POOR} + ClH$$

2° *Obtention des méthyl-alcoyl ou méthyl-arylphosphates de tétraméthylammonium* (IV) par action des tri-esters (III) sur la triméthylamine dans un solvant organique anhydre.



$$(CH_3O)_2POOR + (CH_3)_3N \rightarrow \underset{(IV)}{(CH_3O)(RO)PO_2N(CH_3)_4}$$

3° *Séparation des di-esters* (II) par passage d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique des composés (IV) sur une résine échangeuse de cations qui retient l'ion tétraméthylammonium.

1. *Préparation des tri-esters.* — Le chlorure de l'acide diméthylphosphorique a été préparé selon la technique de Fiszer et Michalski ([2]). Les tri-esters (III) s'obtiennent par action du chlorure de l'acide diméthylphosphorique, soit sur le dérivé sodé des alcools ou des phénols, soit sur l'alcool en présence de pyridine anhydre. Le premier mode de préparation convient pour les phénols et aussi pour les premiers termes de la série des alcools aliphatiques dont les dérivés sodés s'obtiennent aisément par action directe du sodium.

Les tri-esters suivants, pour la plupart nouveaux, ont été obtenus ainsi avec des rendements compris entre 60 et 90 %.

Composés (III). — R =	É (°C).	Composés (III). — R =	É (°C).
C_2H_5	87 sous 15 mm	n-C_5H_{11}-prim	68 sous 0,05 mm
C_3H_7-prim	98 » 14 »	C_6H_5	88 » 0,05 »
n-C_4H_9-prim	107 » 15 »	p-NO_2—C_6H_4	134 » 0,05 »
n-C_4H_9-secon	62 » 0,05 »	α-$C_{10}H_7$-(napthyle)	138 » 0,05 »
C_4H_9-tert	60 » 0,07 »	β-$C_{10}H_7$-(naphtyle)	135 » 0,05 »

Le second mode de préparation (en présence de pyridine) s'applique aux alcools à poids moléculaires élevés dont les dérivés sodés sont difficilement accessibles. Nous avons préparé de cette façon les tri-esters nouveaux suivants :

Composés (III). — R =	É (°C).	Composés (III). — R =	É (°C).
n-C_8H_{17}-prim	94 sous 0,05 mm	C_5H_9O-(tétrahydro-furfuryle)	94 sous 0,03 mm
n-$C_{10}H_{21}$-prim	108 » 0,07 »	CH_2=CH—CH_2	99 » 15 »
n-$C_{12}H_{25}$-prim	129 » 0,03 »	C_6H_5—CH=CH—CH_2	124 « 0,05 »
C_6H_5—CH_2	100 » 0,05 »	CH≡C—CH_2	68 » 0,03 »
C_6H_5—CH_2—CH_2	122 » 0,08 »		

2. *Obtention des méthyl-alcoyl ou méthyl-aryl phosphates de tétraméthyl-ammonium.* — Les sels d'ammonium quaternaire (IV) s'obtiennent aisément par action des tri-esters (III) sur la triméthylamine en solution acétonique. Les sels (IV) précipitent au fur et à mesure de leur formation. Ils sont pour la plupart hygroscopiques et leurs points de fusion instantanée au bloc Kofler sont les suivants :

Composés (IV). — R =	F (°C).	Composés (IV). — R =	F (°C).
C_2H_5-prim	190	$C_6H_5-CH_2-$	186
C_3H_7-prim	157	$C_6H_5-CH_2-CH_2-$	151
n-C_4H_9-prim	141	C_6H_5O-(tétrahydrofurfuryle)	128
n-C_4H_9-secon	136	$CH_2=CH-CH_2-$	151
C_4H_9-tert	204	$C_6H_5-CH=CH-CH_2-$	153
n-C_5H_{11}-prim	156	$CH\equiv C-CH_2-$	109
n-C_8H_{17}-prim	164	C_6H_5-	130
n-$C_{10}H_{21}$-prim	202	p-$NO_2-C_6H_4-$	196
n-$C_{12}H_{25}$-prim	202	α-$C_{10}H_7$-(naphtyle)—	167
		β-$C_{10}H_7$-(naphtyle)—	147

3. *Séparation des di-esters* (II). — Les sels d'ammonium quaternaires (IV) préparés sont tous solubles dans l'eau et dans les solutions hydro-alcooliques. Pour isoler les di-esters (II), il suffit de faire passer une solution des composés (IV) sur une résine échangeuse de cations, du type Amberlite IR 120. On recueille ainsi une solution de l'acide méthyl-alcoyl ou méthyl-aryl phosphorique (II) qu'il suffit de concentrer sous vide pour obtenir les di-esters recherchés.

L'étude des propriétés physiques et chimiques (hydrolyse, formation de dérivés, etc.) des esters obtenus est en cours et fera l'objet de prochaines publications.

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(2) B. Fiszer et J. Michalski, *Roczniki Chem.*, 26, 1952, p. 688-689.

(Faculté de Médecine, Paris, 6e.)

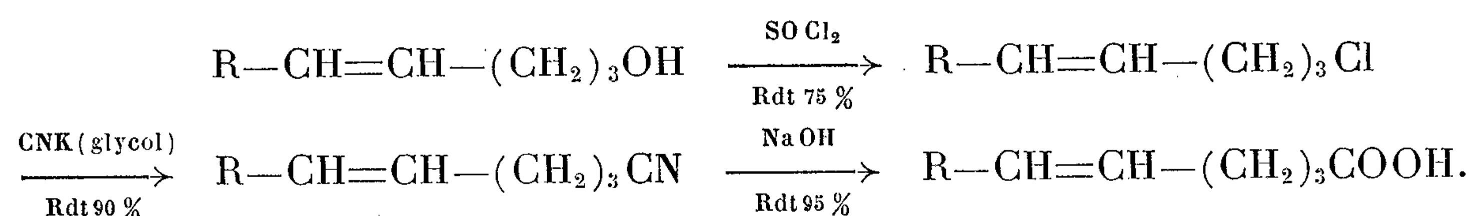
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation d'acides δ-éthyléniques par l'acide polyphosphorique.* Note de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides δ-éthyléniques, chauffés à 100° avec l'acide polyphosphorique, donnent un mélange de cyclohexénones et de cyclopenténones. Ces dernières, plus abondantes, seraient produites par action de l'acide polyphosphorique sur des γ-lactones qu'on peut isoler si la réaction a lieu vers 70°.

La cyclisation acidocatalysée des acides éthyléniques a fait déjà l'objet de nombreuses publications. La récente publication d'un Mémoire (1) sur la cycli-

sation de l'hexène-5 oïque par l'anhydride trifluoroacétique nous conduit à faire connaître le résultat de recherches personnelles sur la cyclisation par l'acide polyphosphorique de quelques acides δ-éthyléniques.

Nous avons préparé trois acides homologues à partir des alcools γ-éthyléniques, par une chaîne classique de réactions déjà décrite [2]



Ces acides et les produits intermédiaires, en dehors des nitriles, ont déjà été synthétisés en grande partie, mais certaines constantes, en particulier les densités, n'étaient pas toujours indiquées. Les résultats sont concordants :

R = H :	*Chloro-1 pentène-4* [3],	C_5H_9Cl,	$É_{754}$ 104°;	n_D^{19} 1,4305;	d_4^{19} 0,916;
	Hexène-5 nitrile,	C_6H_9N,	$É_{752}$ 166°;	n_D^{14} 1,4298;	d_4^{14} 0,863;
	Hexène-5 oïque,	$C_6H_{10}O_2$,	$É_{11}$ 100°;	n_D^{18} 1,4353;	d_4^{18} 0,960.
R = CH_3 :	*Chloro-1 hexène-4*,	$C_6H_{11}Cl$,	$É_{760}$ 134°;	n_D^{13} 1,4442;	d_4^{13} 0,901;
	Heptène-5 nitrile,	$C_7H_{11}N$	$É_{760}$ 184°;	n_D^{17} 1,4373;	d_4^{17} 0,848;
	trans-Heptène-5 oïque,	$C_7H_{12}O_2$,	$É_{14}$ 117°;	n_D^{20} 1,4426;	d_4^{20} 0,947.
R = C_2H_5 :	*Chloro-1 heptène-4*,	$C_7H_{13}Cl$,	$É_{760}$ 157°;	n_D^{17} 1,4441;	d_4^{17} 0,901;
	Octène-5 nitrile,	$C_8H_{13}N$,	$É_{16}$ 95°;	n_D^{18} 1,4425;	d_4^{18} 0,842;
	trans-Octène-5 oïque,	$C_8H_{14}O_2$,	$É_{16}$ 132°;	n_D^{20} 1,4449;	d_4^{20} 0,931.

Le résultat de la réaction de l'acide phosphorique sur les acides δ-éthyléniques, dépend de la température.

1. En traitant pendant 2 h à 100° 125 g d'acide polyphosphorique avec 1/10ᵉ de molécule d'acide δ-éthylénique, on isole, après destruction par l'eau, et extraction à l'éther, avec un rendement de 60 %, un mélange liquide de cyclohexénones et de cyclopenténones. Ces dernières prédominent toujours. Nous avons identifié ces cétones par leurs dérivés cristallisés et par hydrogénation catalytique sur nickel Raney.

Cyclisation à 100° *de l'hexène*-5 *oïque*. — Nous distillons la *méthyl*-2 *cyclopentène*-2 *one*-1, C_6H_8O, $É_{15}$ 54°; d_4^{19} 0,984; n_D^{19} 1,4782; semicarbazone, F 220° (déc.); oxime, F 128°.

L'hydrogénation sur nickel Raney conduit à la *méthyl*-2 *cyclopentanone*, $C_6H_{10}O$, $É_{760}$ 141-143°; d_4^{23} 0,920; n_D^{23} 1,4365, dont la dinitrophénylhydrazone fond à 158°.

Cyclisation à 100° *de l'heptène*-5 *oïque*. — Nous isolons un mélange difficilement fractionnable, E_7 57-59°, ; n_D^{11} 1,4850 ; d_4^{11} 0,974, d'*éthyl*-2 *cyclopentène*-2 *one*-1 (dinitrophénylhydrazone : $C_{13}H_{14}N_4O_4$, F 192° ; N %, calculé, 19,31 ; trouvé, 19,25), et de *méthyl*-2 *cyclohexène*-2 *one*-1 (dinitrophénylhydrazone, $C_{13}H_{14}N_4O_4$, F 208° ; N %, calculé, 19,31 ; trouvé, 19,50).

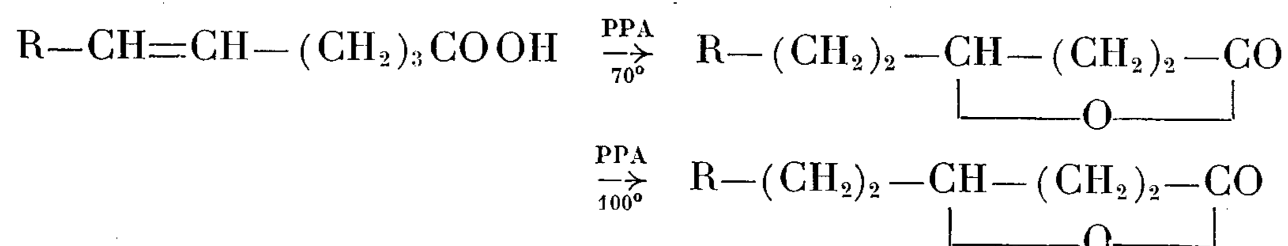
Par hydrogénation catalytique sur nickel Raney, nous obtenons un mélange,

$É_{760}$ 162-164° ; d_4^{17} 0,919 ; n_D^{17} 1,4454, de *méthylcyclohexanone* (dinitrophénylhydrazone, $C_{13}H_{16}N_4O_4$, F 137° ; N %, calculé, 19,18 ; trouvé, 19,15) et d'*éthylcyclopentanone* (dinitrophénylhydrazone, F 154° ; semicarbazone, $C_8H_{15}N_3O$, F 184° ; N %, calculé, 24,85 ; trouvé, 24,25).

Cyclisation à 100° *de l'octène*-5 *oïque.* — On obtient un liquide, $É_{15}$ 90°-93° ; d_4^{17} 0,949 ; n_D^{17} 1,4795, composé de *propyl*-2 *cyclopentène*-2 *one*-1 et d'*éthyl*-2 *cyclohexène*-2 *one*-1 (semicarbazone, F 175°).

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney conduit à un liquide, $É_{13}$ 70° ; n_D^{15} 1,4510 ; d_4^{15} 0,916, et par action de la semicarbazide nous obtenons, par recristallisation fractionnée, la *semicarbazone* de la *propyl*-2 *cyclopentanone*, $C_9H_{17}N_3O$, F 212° ; N %, calculé, 22,94 ; trouvé, 22,80 (Rdt 60 %), et la *semicarbazone* de l'*éthyl*-2 *cyclohexanone*, $C_9H_{17}N_3O$, F 165° ; N %, calculé, 22,94 ; trouvé, 22,90 (Rdt 40 %).

2. Si la réaction de l'acide polyphosphorique sur les acides δ-éthyléniques est effectuée à 70° pendant 2 h, nous retrouvons encore dans les produits à bas point d'ébullition, des cyclénones ; mais on obtient de plus, avec des rendements voisins de 50 %, des γ-lactones identifiées par leurs composés d'addition avec l'hydrazine, et dont certains sont déjà connus. Il faut sans doute admettre, suivant les travaux de Rai et Dev (4), qu'à 100° la γ-lactone se transforme en cyclopenténone.



Nous donnons les constantes des principales lactones identifiées dans la cyclisation des trois acides δ-éthyléniques.

R.	γ-lactone.	É.	n_D.	d_4.	Hydrazino-lactone.	N° calculé.	N° trouvé.
H......	γ-éthylbutyrolactone $C_6H_{10}O_2$	103_{14}	$1,4433_{15}$	$1,031_{15}$	$C_6H_{14}N_2O_2$ F 75°	19,17	19,05
CH_3....	γ-propylbutyrolactone $C_7H_{12}O_2$	120_{15}	$1,4505_{11}$	$1,009_{11}$	$C_7H_{16}N_2O_2$ F 89°	17,50	17,75
C_2H_5...	γ-butylbutyrolactone $C_8H_{14}O_2$	139_{15}	$1,452_{217}$	$0,986_{17}$	$C_8H_{18}N_2O_2$ F 79°	16,09	16,20

(1) R. J. Ferrier et J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1435.
(2) O. Riobe, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1335.
(3) R. Paul, *Annales*, 18, 1932, p. 338.
(4) *Experientia*, 11, 1953, p. 114-115.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

RADIOCRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la naphtazarine.*

Note (*) de Mlle **Claudine Billy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note (1), nous avons décrit la structure de la 5.8-dihydroxy 1.4-naphtoquinone. Des travaux faits depuis par l'auteur (2), Borgen (3), Golder et Zhdanov (4), ont montré l'existence de trois formes cristallines de la naphtazarine.

En adoptant les notations de Borgen, la structure précédemment analysée par nous (1) est celle de la forme III. Borgen (3) et Zhdanov (4) ont donné la structure de la forme I. La présente Note est consacrée à la structure de la forme II.

Les cristaux se présentent sous la forme de prismes pseudo-hexagonaux, rouge vif, d'allongement parallèle à la rangée dont la période sera choisie comme paramètre a.

Les paramètres ont été mesurés avec grande précision, d'abord au moyen de clichés de poudre, puis avec une chambre d'oscillation à grand rayon, et enfin par superposition des raies d'un diagramme de fil d'aluminium sur un cliché de Weissenberg. Tout le réseau réciproque jusqu'à $(\sin\theta)/\lambda = 0,65$, a été exploré à l'aide d'une chambre de Weissenberg, par rotation du cristal autour des trois axes a, b et c.

Les paramètres sont les suivants :

$$a = 7,906 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad b = 7,324 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad c = 14,05 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$\beta = 96^\circ 30' \pm 6'.$$

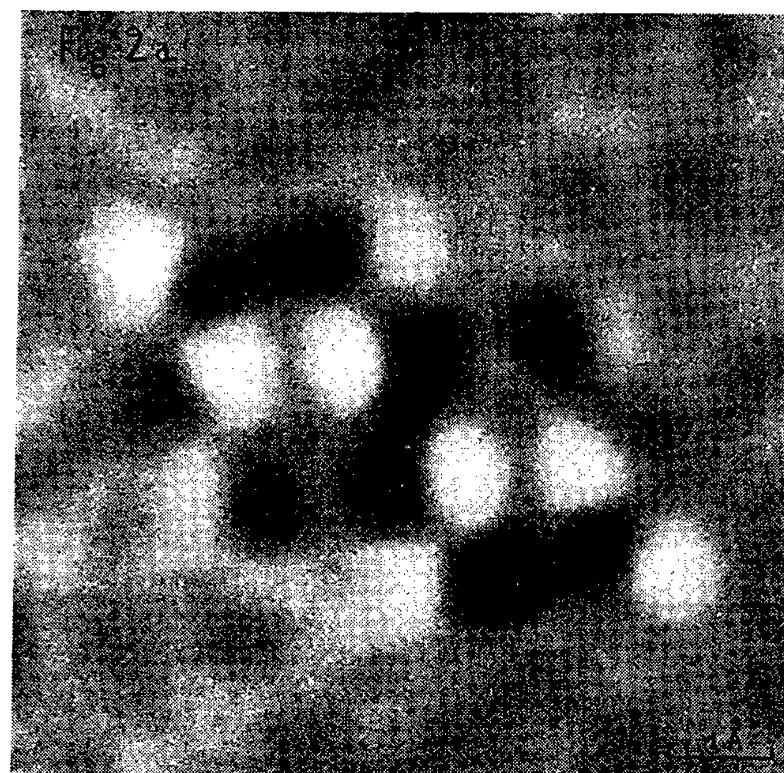
Le groupe spatial est $P2_1/n$. La densité calculée est 1,564, avec quatre molécules dans la maille.

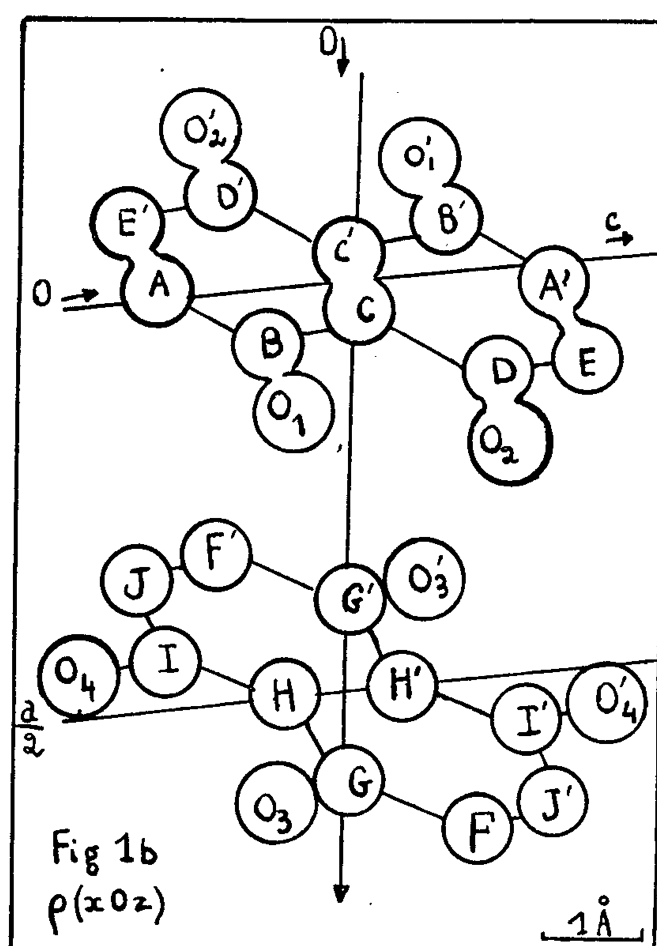
Rappelons que dans les formes I et III, le nombre de molécules par maille, égal à 2, et le nombre de positions générales dans le groupe spatial (= 4, $P2_1/c$), imposent comme unité asymétrique une demi-molécule : donc la symétrie de ces deux formes exige une molécule centrosymétrique. Par contre la forme II n'est pas incompatible, *a priori*, avec une molécule non centrosymétrique, puisqu'on peut prendre comme unité asymétrique la molécule entière.

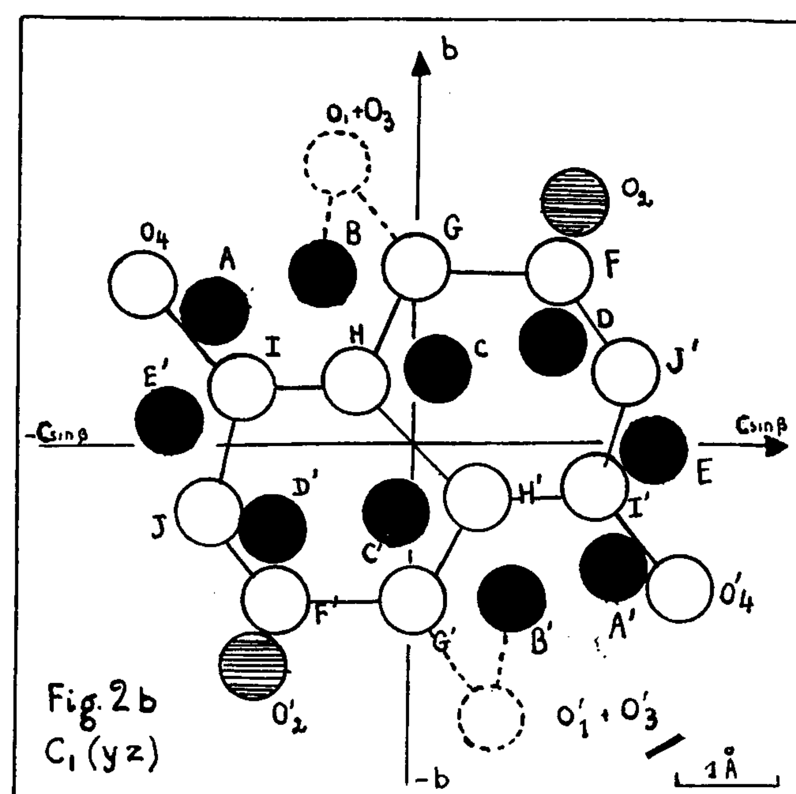
Toutefois, l'étude de la fonction de Patterson à trois dimensions nous a clairement révélé, l'existence de deux orientations, à 60° l'une de l'autre, de la molécule dans le même plan $(\bar{4}23)$. Ceci implique donc l'existence de deux molécules non liées par les opérations de symétrie du cristal. Ainsi, l'unité asymétrique ne peut être constituée par la molécule entière, mais bien par deux demi-molécules différentes.

Cela impose de nouveau, une molécule centrosymétrique. Cette interprétation a été confirmée par la projection de la densité électronique (010) (*fig.* 1 *a*), et la projection généralisée partielle $C_1(yz)$ (5) (*fig.* 2 *a*), effectuées à l'aide









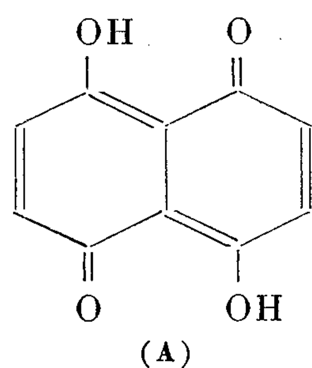
du photosommateur harmonique de von Eller. Les projections correspondantes de la configuration moléculaire sont représentées sur les figures 1 *b* et 2 *b*.

Les coordonnées numériques des atomes sont données dans le tableau suivant :

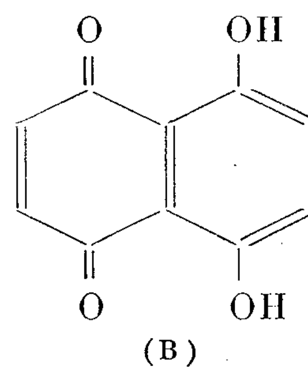
Molécule 1. Centre de symétrie de la molécule à 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2				Molécule 2. Centre de symétrie de la molécule à 1/2, 00; 0, 1/2, 1/2			
Atome.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	Atome.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
A.....	−0,013	0,167	−0,137	F......	0,685	0,213	0,092
B.....	0,070	0,216	−0,064	G......	0,607	0,228	0,002
C.....	0,036	0,095	0,005	H......	0,503	0,070	−0,042
D.....	0,137	0,126	0,102	I......	0,442	0,063	−0,124
E.....	0,115	−0,011	0,170	J......	0,331	−0,104	−0,159
O_1....	0,155	0,367	−0,045	O_3.....	0,640	0,367	−0,056
O_2....	0,215	0,290	0,113	O_4.....	0,461	0,197	−0,187

Ces résultats doivent être améliorés.

Mais, dès à présent, on peut dire que l'analyse cristallographique semble conduire — pour les trois formes — à une molécule comportant un centre de symétrie, mais ne comportant pas de plan de symétrie. L'absence de ce plan conduit à exclure, *a priori*, l'hypothèse d'un arrangement statistique des molécules non centrosymétriques, de structure B, suggérée par les données chimiques :



(A)



(B)

L'analyse aux rayons X semble imposer pour les trois formes la configuration (A), en désaccord avec la formule chimique de la naphtazarine. Ce désaccord peut signifier que l'isomère (B) n'existe qu'en solution, et que la cristallisation produit sa transformation en isomère (A).

Il est possible aussi que le groupe de symétrie, suggéré par les extinctions des réflexions (O*k*O) impaires, ne traduise qu'une pseudo-holoédrie. Dans ce cas, le travail d'affinement de la structure doit être précédé d'une tentative de révision critique de la symétrie du cristal.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) Billy, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 887.

(2) Billy, résultat non publié.

(3) Borgen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 867.

(4) Golder et Zhdanov, *Dokl. Akad. Naouk SSSR*, 118, 6, 1958, p. 1131.

(5) Cochran, *The Determination of Crystal Structures*, Londres 1953, p. 221.

(*Institut National de recherche chimique appliquée.*)

GÉOLOGIE. — *Le Précambrien du Massif ancien du Haut-Atlas (Maroc).* Note de M. **François Proust**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On y distingue : *a.* un petit noyau de gneiss amphiboliques (Pr. I); *b.* de très importantes masses de granodiorites, associées à quelques schistes et quartzites (Pr. II); *c.* d'épaisses formations volcaniques : dacites, rhyolites, andésites, associées à des tufs et conglomérats (Pr. III); *d.* un granite rose postérieur aux granodiorites, et sans doute aussi à un premier cycle volcanique du Pr. III.

Le Précambrien du Sud Marocain, dont l'existence est établie depuis 30 ans [1] n'a été étudié de façon détaillée qu'assez récemment [mise au point de G. Choubert, 1952 [2]]. Dans le Haut-Atlas le socle Précambrien constitue au Sud de Marrakech le « bloc oriental » du massif ancien : 2 000 km² de montagnes élevées (3 500 à 4 000 m) à structure en compartiments étroits et nombreux séparés par des failles. C'est surtout par comparaison avec la chronologie établie plus au Sud, dans le Précambrien de l'Anti-Atlas [précambrien I, II et III de G. Choubert [2]] qu'il est possible d'apporter quelques précisions sur la constitution de ce socle cristallin très tectonisé.

Précambrien I. — La vallée de l'Ourika, profonde coupure à mi-longueur du massif Précambrien, fait affleurer un petit noyau gneissique de 8 km sur 2 environ, limité par faille au Nord et au Sud. Il s'agit de *gneiss amphiboliques*, avec ou sans biotite. On peut distinguer deux types :

1° *Gneiss homogènes*, à gros grain, pauvres en quartz, à plagioclase souvent très calcique, surtout quand la hornblende est abondante (Labrador An 60).

2° *Gneiss hétérogènes* (migmatites) dont la trame, variable, va d'un micaschiste à biotite et grenat, à des gneiss amphiboliques et même des amphibolites. Les lits d'injection sont d'un matériel riche en quartz et à plagioclase acide (albite-oligoclase); sans feldspath potassique. Leur épaisseur varie de quelques millimètres à quelques centimètres, avec parfois de très beaux plis ptygmatiques.

La tectonique qui affecte l'ensemble est de direction à peu près méridienne. Ce caractère, joint au degré de métamorphisme de ces séries, me conduit à les rattacher au Précambrien I.

Précambrien II. — *a.* On y rapporte des *schistes et quartzites* peu métamorphiques, de teinte générale verte, qu'on rencontre en petits affleurements épars, plus rarement en massifs de dimension notable. Le plus important est celui du J. Ourgouz : ce sont les schistes X de L. Moret, décrits plus tard comme « Algonkien » par M. Gigout [3].

b. Mais le Précambrien II est surtout représenté par de vastes massifs de *granodiorites*, constituant en particulier toute la partie centrale de la chaîne (crête de l'Ouzellarh). Ce sont des roches mésocrates à grain moyen

(1 à 3 mm) où la hornblende et le plagioclase acide sont des éléments constants.

Le type le plus courant est à albite-oligoclase, hornblende verte, peu de quartz, un peu de biotite. Par apparition d'orthose on peut passer à des granites monzonitiques et c'est sous ce nom que ces roches ont été d'abord mentionnées [L. Neltner ([4])].

La granodiorite, postérieure aux schistes et quartzites, les métamorphise à son contact, mais assez peu en général (quelques cornéennes à andalousite, ou schistes à taches micacées.

c. C'est sans doute aussi au Précambrien II qu'il faut rapporter des granulites calco-sodiques qui affleurent assez largement, soit en massifs (versant Sud : Aït Tidili), soit, plus souvent, à l'état de matériel d'injection dans une série basique antérieure (Haut-Zat). On a alors une sorte d'agmatite où des blocs ovoïdes d'amphibolite ou de diorite à grain fin nagent dans une granulite claire, à plagioclase acide et gros quartz globuleux. Parfois apparaissent dans la masse (peut-être par « concentration basique ») de gros amas d'amphibolite massive à grands cristaux de hornblende. L'ensemble paraît passer localement, par digestion des enclaves et homogénéisation, à la granodiorite banale, et c'est pourquoi je rattache ces formations au Précambrien II.

Précambrien III. — Ce sont, dans le Haut-Atlas, des formations essentiellement volcaniques, atteignant 1500 à 2 000 m d'épaisseur, qui affleurent aux deux extrémités du massif entre le Précambrien II et la couverture cambrienne.

La série de laves, tufs et conglomérats volcaniques qui constitue cet ensemble varie d'une région à l'autre, avec prédominance de roches à plagioclase sodique, avec ou sans quartz (dacites et andésites alcalines). Les rhyolites franches sont rares.

La succession s'établit généralement comme suit, de bas en haut :

1° Laves foncées ou noires, à pâte silicifiée, avec ou sans quartz primaire (100 à 200 m). Ce premier terme est peu distinguable dans certaines séries (versant Nord du massif du Toubkal).

2° Laves rouges, plus ou moins foncées, avec ou sans quartz, à structure souvent fluidale, parfois aussi ignimbritique, et presque toujours pauvres en phénocristaux (dacites, andésites alcalines, peut-être quelques rhyolites). Ces laves sont souvent remplacées, surtout vers leur base, par des tufs volcaniques hétérogènes à éléments plus ou moins roulés, et même parfois par des conglomérats vrais, à rares galets de granite (Bou Ourioul). L'ensemble atteint 500 à 1 000 m.

3° Séparée de l'ensemble précédent par un niveau de laves blanches silicifiées (Agoundis) ou par une couche du tuf volcanique friable (Tazarharht), une série andésitique où l'on trouve des laves d'un brun plus ou moins foncé, d'aspect variable et irrégulier, entre deux types extrêmes : *andésite porphyrique*, bourrée de phénocristaux de grande taille de plagioclase acide (albite ou oligoclase), souvent avec cavités remplies de calcite, quartz, épidote,

céladonite, et *andésite vitreuse*, à rares microlites de plagioclase. Les andésites, de 200 m au Bou Ourioul, passent à 800 ou 1 000 m dans le massif du Toubkal.

4° Au-dessus on trouve au Bou Ourioul, ainsi que dans la « boutonnière » de l'Ourika, une mince coulée (quelques dizaines de mètres au maximum) de rhyolite franche, riche en phénocristaux de quartz et orthose de 1 à 3 mm.

Le tout supporte, avec une *discordance assez peu marquée*, la série primaire, d'âge éocambrien à l'Ouest et géorgien supérieur-acadien à l'Est.

A ces laves du Précambrien III il faut sans doute associer une partie des très nombreux filons verts (dolérite ou andésite) qui lardent les massifs granodioritiques en direction générale SSE-NNW. En outre dans la région du lac d'Ifni affleure sur une trentaine de kilomètres carrés une microdiorite à augite, parfois quartzifère, qui s'insinue entre les laves et leur substratum de granodiorite, et qu'on peut interpréter comme un culot de la zone d'alimentation des coulées andésitiques.

En dehors des laves et des roches associées, il faut mentionner le *granite rose* qui traverse et métamorphise les laves inférieures ([1]) dans la région d'Imoghsane (Tifnout) et en quelques autres points. Ce granite, très leucocrate, à grain très variable, est lui-même traversé par les filons andésitiques rapportés au Précambrien III. Il s'apparente donc sans doute aux granites décrits dans le Précambrien III inférieur du Sahro ([5]), plutôt qu'aux granites hercyniens connus plus à l'Ouest, comme le pensait H. Vincienne ([6]).

Des granites roses sont connus bien ailleurs dans le Massif, en particulier sur le versant Nord entre l'oued Ourika et l'oued Rdat, et sous forme d'aplites un peu partout. Ils sont toujours postérieurs aux diverses formations du Précambrien II et antérieurs au Cambrien. On peut les rapprocher du granite d'Imoghsane, mais sans pouvoir dans la plupart des cas affirmer leur âge Précambrien III.

On a donc dans ce Précambrien trois séries nettement caractérisées par leur nature lithologique et leur degré de métamorphisme. Cependant les discordances entre ces formations sont masquées par la tectonique récente de l'ensemble.

([1]) J. Bourcart, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1927, p. 18.
([2]) G. Choubert, in : *Géologie du Maroc*, 1952, Rabat, p. 77-85.
([3]) M. Gigout, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1937, p. 145.
([4]) L. Neltner, *Mémoires*, *Maroc*, 1938, n° 42, p. 84.
([5]) J. Hindermeyer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2626.
([6]) H. Vincienne, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1956.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

BOTANIQUE TROPICALE. — *Recherches sur les Meliaceæ : Sur un genre africano-malgache, le* Lepidotrichilia (*Harms*) *J. F. Ler.* Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

Nouveau en tant que genre, le *Lepidotrichilia*, dont traite la présente Note, eut pu être établi il y a plus de 120 ans. Dès 1837, en effet, l'une de ses espèces composantes avait été récoltée dans le Nord de Madagascar (Richard, 179, 584); elle figure aussi dans la collection Boivin (2.624) constituée vers 1850. C'est à Baillon que revient le mérite de la signaler à la Science, en 1874; il la considère, avec quelque doute d'ailleurs, comme un *Ekebergia* et la nomme *E. convallariæodora*. Ce qui ne laisse point de surprendre c'est que, vingt ans plus tard, il publie la planche d'une plante identique, sous le nom, cette fois, d'*Ekebergia suavis* (Grandidier, *Hist. des Plantes de Mad.*, *pl.* 256, 1894). Défaillance de mémoire, sans doute ! mais qui l'oblige à repenser le problème et nous instruit par cela même sur la fidélité de son jugement : l'attribution générique est confirmée (et aussi le parfum de la plante). Un fait nouveau intervient en la même année 1894 : deux auteurs, à un mois d'intervalle, Gürke et C. de Candolle, ayant à décrire une espèce d'Afrique orientale, taxonomiquement proche de l'espèce malgache qu'ils ignorent, la nomment, le premier *Trichilia Volkensii*, le second *Trichilia Buchananii*. Il appartenait au monographe de la famille, H. Harms, de découvrir les affinités entre elles de ces plantes qui vivent de part et d'autre du canal de Mozambique. On peut regretter que dans son Traité (1941) il ne se soit point avisé de l'identité des deux espèces de Baillon, maintenant l'une (*E. convallariæodora*) dans le genre *Ekebergia*, faisant de l'autre, associée au *Trichilia Volkensii*, le type de sa section 6, *Lepidotrichilia*, du genre *Trichilia*, mais la conception profonde du savant n'en est pas moins claire : les plantes en cause sont des *Trichilia*. *Trichilia* assez singuliers à ses yeux, cependant, pour justifier la création d'une section qu'il définit par la couronne staminale, le calice 5-denté, l'ovaire à 2 (- 3) loges 1-ovulées, les poils étoilés.

Mes propres recherches sur cette question, l'analyse minutieuse des riches collections du Muséum (Richard et Boivin; Ursch, 1927; Perrier, 1910; Service des Eaux et Forêts, 1951-1954) m'ont amené à des conclusions sensiblement différentes de celles de mes prédécesseurs, lesquels disposaient d'ailleurs d'un matériel beaucoup plus réduit. Les deux espèces nouvelles que j'ai mises à jour m'ont apporté notamment un faisceau de données morphologiques du plus grand intérêt. *Ekebergia ? Trichilia ?* Aucun de ces cadres ne m'a paru satisfaisant quand il s'est agi de déterminer ces espèces (difficulté déjà rencontrée et parfaitement saisie par le forestier

Capuron, *Clé provisoire des Méliacées malgaches*, 1957). Dans ces conditions j'ai dû créer le genre *Lepidotrichilia* dont voici le statut et la diagnose fondamentale :

Lepidotrichilia (Harms) J. F. Ler. (= *Ekebergia* Baill., *Trichilia* Gürke, *Trichilia* C. DC., *Trichilia* sect. *Lepidotrichilia* Harms) : fl. 5-mères; calice cupuliforme 5-denté; pétales 5, valvaires, charnus, à bords réfléchis vers l'intérieur; couronne staminale à 10 E, à filets inégaux sous forme de lanières libres sur 1/2 ou 2/3 de leur longueur, ou connées jusqu'à l'insertion des anthères, 2-dentées, à dents très longues; disque adhérant à la base de la couronne staminale, à croissance parfois retardée; pistil à 5 (*L. sambiranensis*)-4-3-2 carpelles concrescents; ovaire composé, à 5-2 loges ouvertes, fermées seulement à la base, 1-ovulées, à ovules semi-anatropes; stigmate sous formes de manchon surmonté d'une collerette, plus ou moins haute, 5-2 lobée; fruit drupacé, déprimé, quelque peu polygonal, indéhiscent, à épicarpe charnu mince, à endocarpe finement cartilagineux à déhiscence loculicide, à loges fermées; graine exalbuminée, non arillée, à cotylédons verts, charnus, plan-convexes, subdivisés apicalement, à radicule incluse; fleurs, fruits et rameaux couverts d'un indûment roux, du type stellé. Genre de l'Afrique orientale et de Madagascar.

On voit par cette description qu'en aucun cas il ne peut s'agir d'un *Ekebergia* genre endémique de l'Afrique parfaitement caractérisé, à la fois par ses fleurs et par ses fruits. Le *Lepidotrichilia* s'éloigne de ce dernier par de nombreux caractères : pétales valvaires, filets staminaux libres sur une grande longueur (au moins chez certaines espèces) et 2-dentés, disque infrastaminal, organisation générale du pistil, fruit à endocarpe mince et déhiscent dorsalement, embryon à radicule incluse, etc. Il se situe, par contre, beaucoup plus près des *Trichilia* dont il se distingue essentiellement par les caractères suivants : pétales *valvaires*, filets staminaux à *très longues* dents apicales, loges ovariennes 4-5 chez certaines espèces, 1-*ovulées*, fruit *drupacé indéhiscent*, graines non *arillées*, cotylédons verts et *subdivisés*.

Les quatre espèces du genre sont de petits arbres à feuilles persistantes qui occupent une aire bien homogène sur la périphérie orientale de celle du grand genre *Trichilia* (genre principalement américain); ce sont, à Madagascar : *L. convallariæodora* (Baill.) J. F. Ler., *L. ambrensis sp. nov.* (type S. F. 12.416), *L. sambiranensis sp. nov.* (type S. F. 11.504) (1), et en Afrique, *L. Volkensii* (Gürke) J. F. Ler. La première caractérisée par ses feuilles et folioles de taille relativement réduite, son ovaire à 2 loges, a été récoltée dans le Nord, le Sud et le Sud-Ouest de la Grande Ile où elle est répandue sous le nom de *Tsiramiramy*. La deuxième n'est connue que de la Montagne d'Ambre (Diégo-Suarez), vers 1000 m d'altitude; espèce montagnarde hygrophile (camme les deux suivantes) on la distingue aisément par ses feuilles, son ovaire 2-4 loculaire. La troisième qui croît dans le Sambirano, vers 800 m d'altitude (Capuron) frappe par ses grandes feuilles, ses folioles plus nombreuses, remarquablement caudées, son ovaire à 5 loges; c'est, morphologiquement, la moins évoluée. Quant

au *Lepidotrichilia Volkensii*, il habite les hautes montagnes d'Afrique orientale (Abyssinie, Kenya, Kilimandjaro, Tanganyika, Nyassaland) entre 1600 et 3 000 m. Toutes ces espèces, bien distinctes, étroitement apparentées aux *Trichilia*, semblent n'occuper présentement que des stations relictuelles (montagnes, restes de forêts à Madagascar), lesquelles témoigneraient de l'antériorité d'une aire autrefois (à l'ère tertiaire) continue, sinon plus étendue, où le genre aurait pris naissance. On peut penser que d'autres espèces congénères ont disparu au cours des vicissitudes climatiques et géologiques qui ont si profondément transformé cette région.

(1) Les diagnoses latines en seront publiées ultérieurement.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de trachéides et de pseudo-trachéides dans le cylindre ligneux de quelques Ombellifères frutescentes ou suffrutescentes.* Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Dans le bois du *Bupleurum salicifolium* et de l'*Heteromorpha arborescens*, coexistent des trachéides et des pseudo-trachéides à face interne munie d'épaississements lignifiés spiralés ou réticulés. Chez le *Pituranthus*, ces éléments aréolés sont dépourvus de toute striation.

Dans une précédente Note (1), nous avons décrit les trachéides du xylème chez le *Bupleurum fruticosum* L. et l'*Heteromorpha glauca* Engl. Voici quels sont aujourd'hui les résultats de nos observations sur l'histologie du bois chez le *Bupleurum salicifolium* Soland. des rocailles de l'île Madère et sur l'*Heteromorpha arborescens* Cham. et Schl. d'Afrique australe.

A. *Cas du* Bupleurum salicifolium :

Sous un épiderme à cuticule de 7 à 10 μ, apparaît de bonne heure un périderme formé d'un liège sans phelloderme, en même temps que le liber et le bois se réunissent en un anneau continu. Le cylindre ligneux est divisé en nombreux compartiments par des rayons médullaires unisériés; chaque secteur se compose de vastes plages fibreuses et de vaisseaux groupés en amas disposés irrégulièrement. Le diamètre des fibres mesure 7 à 15 μ. Les vaisseaux sont de section circulaire et leur calibre ne dépasse guère 26 μ.

En coupe longitudinale, nous observons dans le bois secondaire la prépondérance des fibres libriformes. On remarque d'autre part :

1° d'assez nombreuses trachéides munies de ponctuations aréolées circulaires ou elliptiques, à fentes obliques parallèles entre elles ou entrecroisées; leur longueur varie de 100 à 200 μ; elles sont fréquemment pourvues de perforations au voisinage de leurs extrémités; de plus, leur face interne présente des épaississements spiralés lignifiés, parfois entrecroisés de façon à former un réticulum;

2° des pseudo-trachéides, lesquelles ne diffèrent des trachéides que par

l'existence d'une cloison transversale. Comme chez le *Trachymene platyptera* et le *T. juncea* d'Australie, certaines d'entre elles se distinguent par leur paroi percée d'une perforation d'environ 10 μ au voisinage de chaque pointe terminale; mais ici, la face interne de ces pseudo-trachéides « perforées » ou non, se distingue par l'existence de minces rubans spiralés.

B. *Cas de l'*Heteromorpha arborescens :

Dans une tige de 5 mm de diamètre, le cylindre ligneux atteint une épaisseur de 1,5 mm. Les vaisseaux isolés ou réunis en petites plages, sont plongés dans un tissu fibreux traversé par des rayons médullaires uni ou bisériés; leur section transversale est circulaire, ovoïde ou polygonale et leur calibre varie de 20 à 60 μ. Les fibres, d'une largeur de 10 à 18 μ, sont disposées en files radiales régulières.

En coupe longitudinale, nous constatons, dans le xylème, la prédominance des fibres libriformes. Mais il existe aussi d'assez nombreuses trachéides à ponctuations aréolées circulaires, elliptiques ou étirées; elles sont pourvues ou non de perforations au voisinage de chaque extrémité. Leur face interne présente des épaississements lignifiés spiralés ou réticulés.

Signalons, dans ce même bois, l'existence de pseudo-trachéides composées de 3-8 cellules superposées. Ces files verticales d'éléments de parenchyme sclérifié, terminées en pointe à chaque extrémité, peuvent atteindre une longueur de 450 μ. Les ponctuations aréolées, disposées un peu irrégulièrement, affectent la forme circulaire, elliptique ou ovoïde; leurs ouvertures ont un contour semblable à celui de la ponctuation. Ici, les pseudo-trachéides restent dépourvues de perforations; leur face interne est munie de spirales lignifiées à tours très rapprochés.

Nous avons étudié, d'autre part, quelques *Pituranthus* : *P. scoparius* Coss. et Dr., *P tortuosus* Benth. et Hook., d'Afrique du Nord, et *P. aphyllus* Cham. et Schl. de la Colonie du Cap.

Dans des tiges d'environ 4 mm de diamètre, le cylindre ligneux complet, parfois asymétrique, est divisé par des rayons médullaires de 2-5 rangées d'éléments. Chaque secteur de bois contient de volumineux paquets de fibres libriformes, lesquelles tendent à perdre la symétrie radiale; à ces cordons de stéréome se joignent des plages lignifiées constituées surtout de vaisseaux et de trachéides. Les vaisseaux, de section souvent circulaire, ont un calibre de 15 à 40 μ.

La longueur des trachéides varie de 150 à 360 μ et leur largeur de 7 à 12 μ. Les aréoles se montrent très rapprochées, de forme circulaire, à fentes obliques entrecroisées ou parallèles. Les extrémités effilées sont tantôt pourvues, tantôt dépourvues de perforations. La face interne reste lisse.

A ces trachéides s'associent, par places, quelques pseudo-trachéides, lesquelles se distinguent par une cloison transversale et l'absence constante de perforations.

L'existence, chez nos deux premières espèces, de pseudo-trachéides à face interne spiralée ou réticulée, constitue une particularité non encore signalée dans le bois des Ombellifères.

(*) Séance du 29 septembre 1958.
(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 896.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Certains effets de la colchicine sur les ovules de* Cephalotaxus drupacea, Taxus baccata *et* Ginkgo biloba. Note de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Raoul Combes.

Ce travail précise selon quelles modalités est efficace l'adjonction de colchicine aux ovules nus de trois espèces végétales; dans quels territoires ovulaires les mitoses sont alors perturbées; certains résultats d'ordre chronologique concernant l'action de cet alcaloïde sur ce matériel.

A notre connaissance, l'action de la colchicine sur les ovules nus des Préphanérogames et des Gymnospermes n'avait pas encore été éprouvée jusqu'à maintenant.

L'incorporation de paillettes de colchicine à des blessures faites à la cupule ou au micropyle d'ovules de *Ginkgo biloba* s'est révélée totalement inefficace. Au contraire, le dépôt, sur les gouttes micropylaires des ovules de *Cephalotaxus*, *Taxus* et *Ginkgo*, soit de quelques cristaux de colchicine, soit de leur solution à 0,1 % [1] perturba les mitoses dans les conditions que nous précisons ci-dessous. La colchicine n'affecte donc les ovules que par l'intermédiaire du liquide mucilagineux, habituellement récepteur de pollen, qui est exsudé par le micropyle.

Les ovules des trois espèces envisagées ont l'intérêt de se trouver à des stades de développement différents les uns des autres au moment où ils sont récepteurs, c'est-à-dire aussi au moment où ils sont sensibles à l'action de la colchicine (*fig.* 1) : nous avons fait savoir que le nucelle de *Cephalotaxus* est alors encore homogène [2], celui de *Taxus* comporte une cellule-mère [3], celui de *Ginkgo* une mégaspore ou un prothalle ♀ cénocytique entouré d'un tissu nourricier [4].

Dans les trois cas, le tégument ovulaire est inaffecté par la colchicine dans sa moitié micropylaire qui est pourtant, à son extrémité apicale, au contact même du liquide où se dissout l'alcaloïde (*fig.* 1). Par contre, dans tout le nucelle, y compris le tissu nourricier, dans les espèces où il est différencié (*Taxus* et *Ginkgo*, *fig.* 1), la base du tégument, la région du hile et même les tissus sous-jacents à l'ovule, la formation du fuseau mitotique est inhibée dans toutes les cellules où le noyau se divise : on observe les figures stathmocynétiques classiques [*cf.* Mangenot [5]] et

les noyaux tétraploïdes, géants, lobés avec caryomérites fréquents, qui en résultent.

Les réponses des ovules à la colchicine ne sont pas assez homogènes pour permettre de tracer une courbe mettant quantitativement en évidence le déclin des mitoses normales, l'apparition des *c*-mitoses et le retour des

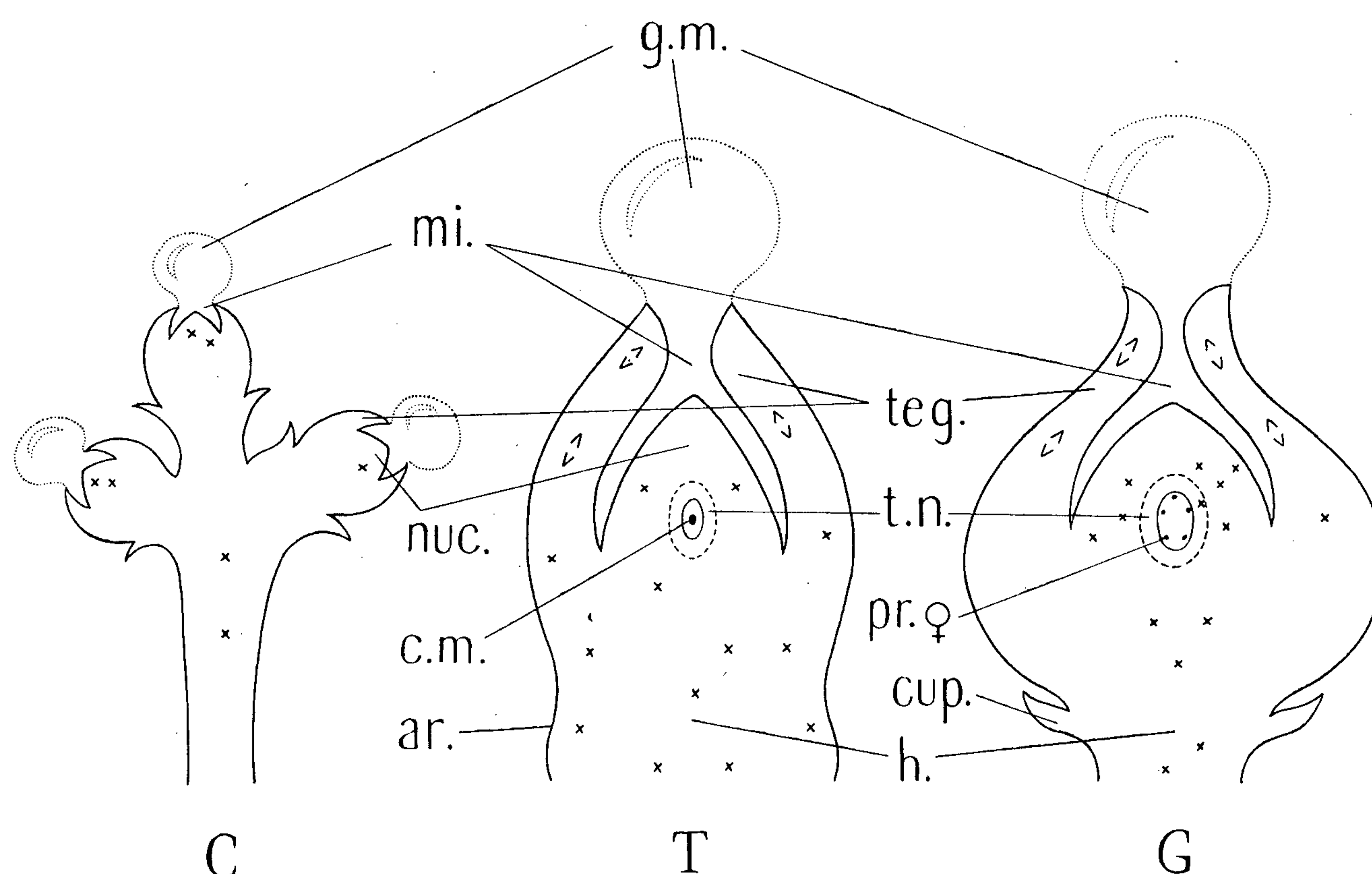


Fig. 1. — Coupes d'ovules de *Cephalotaxus* (C), × 10, *Taxus* (T), × 25 et *Ginkgo* (G), × 15, au moment de leur production de gouttes micropylaires réceptrices (de pollen et de colchicine). g. m., goutte micropylaire; mi., micropyle; tég., tégument; nuc., nucelle; t. n., tissu nourricier; c. m., cellule-mère; pr. ♀, prothalle femelle; cup., cupule; ar., arillode; h., hile; les deux V symétriques symbolisent des mitoses normales, les croix des *c*-mitoses.

mitoses normales. C'est ainsi, par exemple, que dans les dix coupes les plus axiales de deux ovules d'un lot colchiciné depuis 5 h, nous avons dénombré 13 mitoses normales et 3 *c*-mitoses dans l'un, 30 et 22 dans l'autre.

Des ovules de *Ginkgo* ensachés sur l'arbre avant l'anthèse et pendant les quatre semaines qui la suivent gardent leurs gouttes micropylaires (4) : celles-ci étant alors colchicinées et les ovules fixés 24 h après, au moment où leurs prothalles comportaient de 32 à 128 noyaux, toutes les mitoses du nucelle se révélèrent normales, faisant penser que la colchicine n'avait aucunement pénétré. Ce test de la colchicine peut expliquer plus simplement que nous ne l'avons fait précédemment (4) que les ovules de *Ginkgo* pollinisés tardivement tombent de l'arbre, si le pollen, comme la colchicine, n'atteint plus alors le nucelle.

(1) Cette solution fut rendue pâteuse par l'adjonction d'Agecelle, fourni par la firme Kuhlmann.

(2) *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 18, n° 4, 1957, p. 308.

(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 979.

(4) *Rev. Cyt. et Biol. végét.*, 17, nos 1-2, 1956, p. 24, 36 et 185.

(5) *Act. Sc. et Ind.*, 915, 1942, p. 20-56.

(Laboratoire de la Chaire de Biologie végétale.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations des acides aminés libres, des glucides solubles et des acides organiques de jeunes plants de choux de Milan, au cours d'un séjour à + 5° destiné à les endurcir au froid.* Note de Mme **Anne-Marie Le Saint-Quervel**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours d'un séjour à + 5° C, le chou de Milan devient résistant au gel. Une étude chromatographique des acides aminés libres, des acides organiques et des glucides solubles permet de déceler une augmentation de la proline ainsi qu'une diminution de l'arginine; l'acide malique augmente également; les glucides solubles, particulièrement le saccharose, le glucose et le lévulose augmentent de façon sensible.

Une plante est résistante au gel si elle est capable de supporter la formation de glace dans ses tissus au cours du refroidissement, et de survivre après réchauffement. Le chou d'hiver est un matériel classique pour son aptitude à l'endurcissement au gel (Harvey, Levitt) (1), (2), (3), (4); aussi avons-nous utilisé comme objet d'étude des choux de Milan de la variété Pontoise.

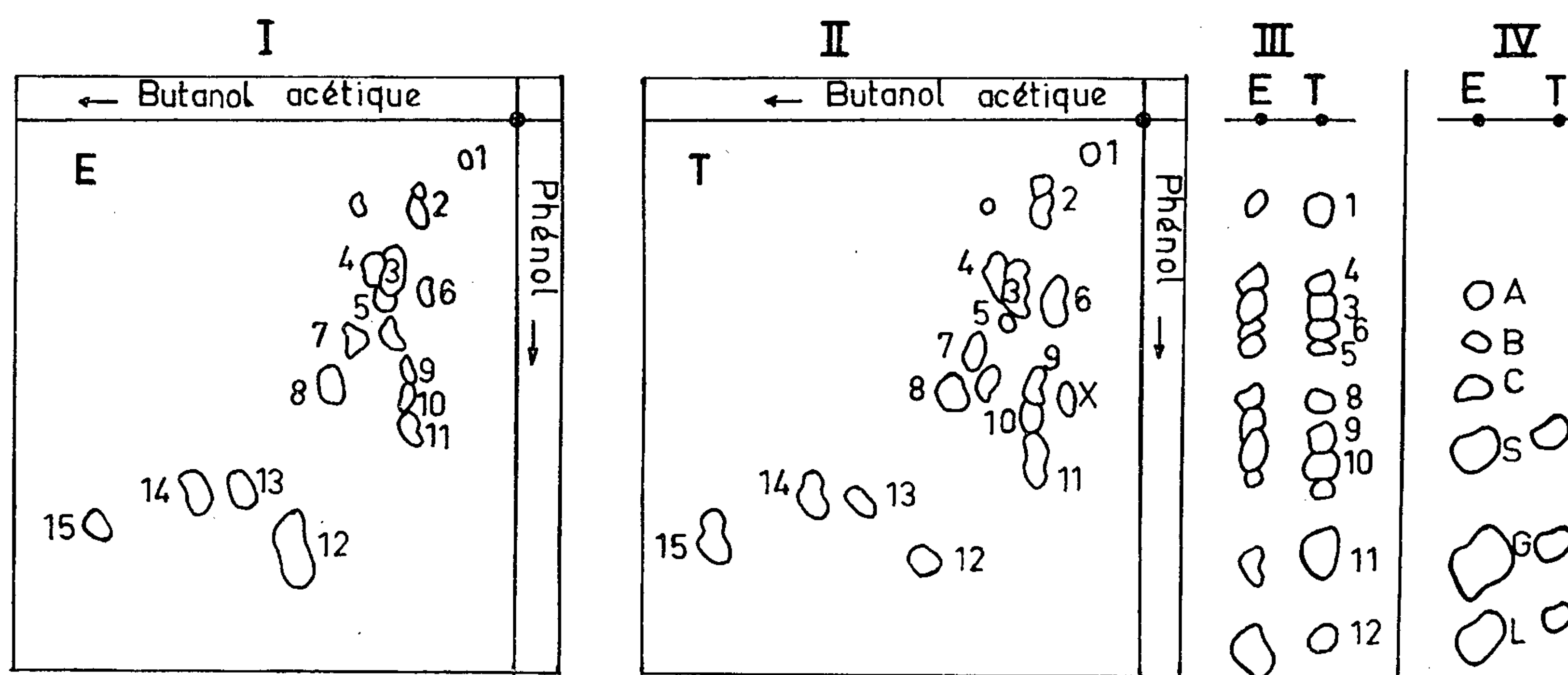
Nos plantes ont été cultivées en pots dans un mélange de terreau et de terre franche. Les pots étaient placés dans des caisses de culture en bois, disposées elles-mêmes dans des chambres isothermes. L'éclairage consistait, pour chaque caisse, en quatre tubes fluorescents « lumière du jour » (5 000 lux environ au niveau des plantes). Cet éclairage était intermittent : 12 h de jour et 12 h de nuit. La température était pratiquement constante : 18° le jour, 17° la nuit,

Lorsque les choux avaient atteint 7 semaines (4 à 5 feuilles), les lots destinés à être endurcis étaient placés à la température constante de + 5° dans des caisses identiques aux précédentes, mais munies d'un éclairage continu.

Pour apprécier leur capacité de résistance au froid, les plantes endurcies ou non étaient placées en chambre froide à — 5° C, pendant 5 h, temps suffisant pour que les parties aériennes soient entièrement gelées. Les plantes étaient ensuite réchauffées à + 4° C pendant une journée puis examinées. Ces expériences, répétées à plusieurs reprises, ont toujours donné des résultats comparables; tous les témoins restent vitreux,

s'affaissent et ne tardent pas à pourrir ou à se dessécher, tandis que toutes les plantes endurcies restent dressées, perdent leur aspect vitreux et continuent à vivre. Nous avons étudié les variations des sucres et des acides aminés libres de ces plantes au cours de leur séjour à + 5° C.

Nous avons endurci, à + 5° C, cinq lots comparables à l'origine (4 à 5 feuilles), respectivement pendant 8, 12, 15, 18 et 21 jours. Des prélèvements successifs de 4 g de substance fraîche (environ 5 choux entiers : feuilles, tiges et racines) ont été effectués en vue de leur étude chromato-



Chromatogrammes d'extraits de choux de Milan (variété Pontoise).
E, plantes ayant séjourné 15 jours à + 5°C; T, plantes témoins laissées à + 18°C.

Fig. I, II, III. — Acides aminés ; 1, cystine ; 2, acide aspartique ; 3, sérine ; 4, acide glutamique ; 5, glycine ; 6, asparagine ; 7, thréonine ; 8, alanine ; 9, glutamine ; 10, lysine ; 11, arginine ; 12, proline ; 13, valine ; 14, phénylalanine ; 15, leucine, X : non identifié.

Fig. IV. — Sucres solubles : S, saccharose ; G, glucose ; L, lévulose ; A, B, C, non identifiés.
Les cinq lots étudiés ont donné de semblables chromatogrammes.

graphique sur les lots endurcis et sur les lots témoins restés à 18°. Les extraits alcooliques ont été passés, après distillation de l'alcool, sur des résines échangeuses d'ions (Amberlite IR 120 H et IR 4 B). Nous avons utilisé le papier Whatmann n° 1. Des plantes identiques à celles destinées à l'analyse étaient chaque fois soumises au gel en vue du contrôle de l'endurcissement; celui-ci était acquis après une semaine de séjour à + 5° C.

Acides aminés libres. — La séparation a été faite en utilisant, pour les chromatogrammes unidimensionnels, soit le phénol saturé d'eau additionné d'ammoniaque, soit le butanol acétique, et pour les chromatogrammes bidimensionnels ces deux mêmes solvants, mais l'un après l'autre. On a pu faire, sur ces divers chromatogrammes, les observations suivantes :

1° A tous les stades du développement étudiés, les chromatogrammes des acides aminés libres des lots témoins sont identiques;

2° A tous les stades étudiés, les chromatogrammes des acides aminés

libres des lots endurcis sont identiques à partir du huitième jour d'endurcissement;

3° Pour chacun des stades étudiés, les chromatogrammes des lots témoins et endurcis diffèrent sur les points suivants : La teneur en proline, si faible chez les témoins que la ninhydrine l'y révèle à peine, augmente de façon considérable chez les plantes endurcies (12, *fig.* I, II, III; endurcissement 15 jours). L'arginine diminue, ainsi que le mettent en évidence les chromatogrammes unidimensionnels développés dans le phénol (11, *fig.* III); l'asparagine (6, *fig.* I, II et III) diminue également, mais cette variation est nettement moins importante. Un aminoacide non identifié (X, *fig.* II) disparaît;

4° Les autres acides aminés présents : cystéine, acide aspartique, acide glutamique, sérine (en grande quantité), glycine, thréonine, glutamine, lysine, acides α-amino et γ-amino butyrique (à l'état de traces), valine, phénylalanine, leucine ne subissent pas de variations sensibles du fait de l'endurcissement.

On peut penser qu'il existe un lien entre les variations en sens opposé de l'arginine et de la proline, sans qu'on remarque cependant de modifications de certains aminoacides (acide glutamique, glutamine) intermédiaires possibles de la transformation. Nous nous proposons d'hydrolyser les protéines de ces mêmes plantes pour y étudier l'origine possible des variations en acides aminés.

Glucides solubles. — Les chromatogrammes ont été effectués avec le solvant butanol acétique pendant quatre jours. Les révélateurs ont été le phtalate d'aniline-urée et le phosphate de paraanisidine. Nous avons pu ainsi reconnaître la présence des sucres suivants : saccharose, glucose et, en quantité moindre, fructose (*fig.* IV). Au cours du séjour au froid, les teneurs en ces trois corps augmentent considérablement, vraisemblablement à partir de glucides à plus grosses molécules, celui qui augmente le plus étant le glucose, suivi du lévulose. Les concentrations de ces corps croissent avec la durée du séjour au froid. Trois autres sucres non déterminés jusqu'ici A, B, C apparaissent chez les plantes endurcies; A est toujours présent, B et C le sont irrégulièrement.

Acides organiques. — L'étude chromatographique des acides organiques a montré comme seule variation une augmentation de l'acide malique dans les plantes endurcies.

Conclusion. — Un certain nombre de constituants appartenant aux aminoacides, aux glucides et aux acides organiques varient donc au cours de l'endurcissement au gel chez le Chou. Il est fort possible toutefois que ces variations ne soient pas responsables de l'accroissement de la résistance au gel. L'augmentation des glucides solubles sous l'action du froid

a été observée en effet chez des organes non susceptibles d'endurcissement comme le tubercule de pomme de terre [Levitt (3)].

Nous nous proposons de rechercher le temps de séjour minimum à + 4° C capable d'induire les variations observées en ce qui concerne les amino-acides, et d'étudier si ces changements persistent au-delà du moment où disparaît l'endurcissement au froid.

(1) R. B. Harvey, *J. Agric. Res.*, 15, 1918, p. 83-112.
(2) R. B. Harvey, *Amer. J. Bot.*, 17, 1930, p. 212-217.
(3) J. Levitt, 8e *Cong. Int. Bot.*, Paris, 1954, p. 278-279.
(4) J. Levitt, *The hardiness of plants*, Academic Press Inc. pub. N. Y., 1956, 278 pages.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les variations annuelles des acides aminés libres du Pêcher.* Note de M. **Alain Schneider**, présentée par M. Raoul Combes.

Ces variations montrent l'importance des acides glutamique et aspartique, de l'asparagine et de l'arginine, dans le métabolisme azoté de l'arbre. Les variations simultanées des acides malique et citrique, mettent en évidence la liaison des deux premiers avec le cycle citrique. L'asparagine et l'arginine ont surtout un rôle régulateur de la nutrition azotée.

Dans une précédente Note (1), nous avons étudié les variations des acides organiques du Pêcher, au cours d'un cycle complet de végétation; des mêmes échantillons, qui nous avaient servi à faire cette étude, nous avons isolé les acides aminés libres, et nous avons suivi leurs variations par chromatographie. Ces acides sont assez communs : acide aspartique, acide glutamique et leurs amides, asparagine et glutamine, γ-amino-butyrique, alanine, sérine, glycocolle, thréonine, valine, leucine, proline, phénylalanine, tyrosine, acide pipécolique, arginine. Reynolds (2) signale les mêmes acides aminés dans la pêche; il trouve en plus de la cystine et un certain nombre d'acides aminés inconnus, dont plusieurs semblent correspondre à des taches que nous avons également obtenues sur nos chromatogrammes.

Les variations de ces acides aminés, reflètent, comme celles des acides organiques, le rythme d'activité de l'arbre. Celles de l'acide glutamique, de l'acide aspartique, de l'asparagine et de l'arginine sont particulièrement intéressantes.

Après une période de repos hivernal, les bourgeons commencent à gonfler. Du point de vue biochimique, ce début d'activité correspond à une augmentation du taux d'azote organique, surtout chez les bourgeons à bois, où il passe de 0,75 % en moyenne, pendant le repos, à 1,10-1,20 % au début du mois de mars, et à 1,20-1,40 % deux semaines après, lorsque des pousses

vertes de 2 à 3 cm se sont développées. Très abondante pendant le repos, l'arginine diminue à ce moment, et semble jouer le rôle de réserve azotée. La proportion d'acide aspartique par rapport à l'acide glutamique diminue, tandis que la proportion d'asparagine par rapport à l'acide aspartique augmente. D'après les travaux de Duranton ([3]) il semble vraisemblable, qu'une partie de l'arginine dégradée donne de l'ammoniaque, qui se fixe sur l'acide aspartique pour former de l'asparagine, une autre partie pouvant donner de l'acide glutamique et augmenter sa proportion.

Bientôt les nitrates apparaissent, et l'arginine cesse de diminuer; ils sont décelés d'abord dans les rameaux, puis dans les bourgeons, lorsque ceux-ci ont atteint 2 à 3 cm; c'est d'ailleurs le seul moment de l'année où nous les avons décelés en quantité notable, dans tous les organes que nous avons étudiés : rameaux, pousses de l'année (tiges et feuilles), bourgeons. Cette présence peut d'ailleurs s'expliquer, non seulement par un afflux particulièrement intense, mais aussi par un pouvoir réducteur encore faible de la plante à leur égard, à ce moment où la photosynthèse est encore peu active.

L'arbre entre ensuite dans une période de croissance active, qui se poursuit jusqu'au début de l'été. Les feuilles se développent, et l'on note une diminution du taux d'azote organique, par rapport au poids frais, de 1,20-1,30 % dans les plus jeunes feuilles, à 0,80-0,90 %, dans les plus anciennes, et, simultanément, une diminution de la plupart des acides aminés.

La présence d'une quantité notable de glycocolle témoigne d'une photosynthèse active; on ne le trouve qu'à l'état de traces dans les autres organes, sauf dans les apex des pousses en croissance, pendant les mois d'avril-mai, où l'on trouve les plus fortes proportions de cet acide aminé.

La proportion de l'acide aspartique par rapport à l'acide glutamique diminue des plus jeunes feuilles aux plus âgées; la variation dans le même sens du rapport entre l'acide citrique et l'acide malique, montre bien la liaison entre ces deux acides aminés et le cycle citrique; l'abondance simultanée de l'acide glutamique et de l'acide malique a d'ailleurs été déjà signalée chez le maïs ([4]), où elle caractérise, comme ici, les feuilles âgées. La proportion d'asparagine par rapport à l'acide aspartique est maximale dans les feuilles situées à la partie moyenne des rameaux : dans les très jeunes feuilles le besoin d'azote, dû à l'abondance des synthèses nécessaires à leur développement, freinerait la formation d'asparagine, tandis que dans les plus vieilles feuilles, le faible taux de celle-ci serait plutôt dû à une alimentation azotée ralentie. La quantité d'arginine, qui est importante dans les feuilles pendant la pleine végétation, diminue des plus jeunes feuilles aux plus anciennes, mais, comme l'asparagine par rapport à l'acide aspartique, elle est, proportionnellement à l'acide glutamique, plus abondante dans les feuilles situées à la partie moyenne des rameaux.

Pendant cette période de végétation active, la glutamine disparaît presque complètement des feuilles, des apex et souvent des tiges; ce fait suggérerait l'abondance des transaminations pendant cette période.

A la fin de l'été, lorsque les pousses ont cessé de croître, l'ensemble des feuilles s'appauvrit en acides aminés, notamment en acides aspartique et glutamique, en asparagine et en arginine; les feuilles de la partie supérieure des pousses sont alors à peine plus riches que celles de la base. Les mêmes variations se produisent dans les tiges de ces pousses, sauf pour l'arginine, laquelle devient très abondante dans leur partie supérieure, qui portait des feuilles riches en arginine, tandis qu'elle augmente à peine dans leur partie inférieure, dont les feuilles étaient assez pauvres : il semble donc y avoir migration limitée, des feuilles vers leur point d'insertion sur les rameaux.

Les feuilles contiennent à cette époque, la plus faible proportion d'asparagine par rapport à l'acide aspartique, que nous ayons rencontrée dans l'ensemble de l'arbre. Ce fait, lié à la disparition presque complète de l'arginine, et à la diminution de la quantité totale d'acides aminés, montre combien l'afflux d'azote doit être faible à cette époque; il n'est cependant pas nul, puisqu'on ne note pas de diminution de l'azote organique total, sauf peut-être dans les jours qui précèdent la chute des feuilles. A ce moment, un grand nombre d'acides aminés augmentent, notamment l'acide aspartique, l'asparagine, le glycocolle, la sérine, la valine, la leucine, la thréonine, la glutamine, la phénylalanine, la proline. Seuls l'alanine et l'acide amino-butyrique diminuent, tandis que l'acide glutamique varie peu. Les mêmes acides, sauf l'acide aspartique et l'asparagine, augmentent simultanément dans les rameaux, il semble donc y avoir migration de ces acides aminés, qui proviennent probablement de la lyse des protéines des feuilles jaunissantes.

Pendant le repos végétatif, le rapport acide aspartique/acide glutamique est élevé dans les bourgeons mais faible dans les rameaux; on peut noter la même relation que dans les feuilles avec le rapport acide citrique/acide malique, celui-ci étant beaucoup plus faible dans les rameaux que dans les bourgeons.

La proportion d'asparagine reste faible, mais la quantité d'arginine augmente, surtout à la base des rameaux, témoignant que l'activité physiologique de l'arbre n'est pas nulle, même à cette époque. L'afflux d'azote des racines vers les rameaux doit persister, mais la croissance est extrêmement faible et le taux d'azote organique n'augmente ni dans les tiges, ni dans les bourgeons : cet azote est vraisemblablement emmagasiné sous forme d'arginine, qui consomme pour sa synthèse une quantité de glucides relativement faible, alors que la photosynthèse ne subsiste que dans les parenchymes chlorophylliens des rameaux.

(1) A. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2029.
(2) T. M. REYNOLDS, *Austral. J. Chim.*, **10**, n° 2, 1957, p. 198-201.
(3) H. DURANTON, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3095; **247**, 1958, p. 502.
(4) J. CARLES, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **39**, 1957, nos 9-10, p. 1177-1182.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse et Laboratoire de Botanique appliquée de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

ZOOLOGIE. — *Sur les tendances évolutives et la phylogénie des Pélobates (Batraciens Anoures) actuels.* Note de M. **GEORGES PASTEUR**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On peut distinguer parmi les Pélobates actuels deux phylums principaux formant deux genres. La biogéographie permet de conclure que dans le genre plurispécifique les formes dont le crâne est le moins ossifié sont les plus récentes.

L'étude du squelette de toutes les espèces des Batraciens anoures du genre *Pelobates* a révélé tout d'abord que l'une d'elles diffère tant des autres qu'elle représente un genre distinct :

Pseudopelobates nov. gén. — Pélobatidé à faciès de *Pelobates*, mais dont 4 vertèbres dorsales (au lieu de 3) sont porteuses de diapophyses très allongées perpendiculairement à l'axe vertébral, et dont l'atlas est fusionné avec la première de ces vertèbres. Espèce : *P. transcaucasicus* (Delwig, 1928).

Ces caractères paraissent écarter ce nouveau genre de tous les autres Anomocœla, d'autant plus qu'ils portent sur des os d'origine chondrale. Pourtant, puisque *Pseudopelobates* montre non seulement le préhallux des Pélobatinés, mais encore la même ossification dermique du crâne, unique chez les Anoures, que *Macropelobates* et *Pelobates*, il doit être étroitement apparenté à ces derniers, au sein de la sous-famille. D'autre part, le fait que la colonne vertébrale du Procœla éteint, *Palæobatrachus*, présente les mêmes particularités que celle de *Pseudopelobates* semble témoigner d'une communauté de tendances évolutives, et suggère que les Pélobatinés sont peut-être les Anomocœla les plus apparentés aux Procœla.

En ce qui concerne les Pélobates qui constituent le genre *Pelobates sensu stricto*, le problème en suspens, fort discuté naguère, consiste à savoir s'il y a actuellement tendance à l'allègement ou à l'alourdissement de la tête en tissu osseux dermique secondaire : les formes qui subissent la plus forte ossification superficielle tardive du crâne dérivent-elles de celles qui en subissent une moindre, ou en sont-elles dérivées ? Les arguments invoqués en faveur des deux solutions peuvent être mis en doute aujourd'hui par les données générales de la paléontologie. Un seul paraît sérieux : la diminution de taille des Pélobatidés au cours de leur évolution, nette

d'après les fossiles connus; Gislèn [1] y voyait une preuve de l'ancienneté de *P. cultripes* et de *P. syriacus*, plus grands que *P. fuscus* en même temps que plus ossifiés. Mais notre connaissance des formes disparues est trop fragmentaire pour fournir plus qu'une probabilité.

La biogéographie, semble-t-il, tranche le débat en étayant l'opinion de Gislèn. Ainsi, dans le phylum *P. syriacus-P. fuscus* [2], alors que *P. fuscus* couvre, de la France au-delà de l'Oural et des Balkans à Léningrad, une surface d'un seul tenant, sans différenciation sub-spécifique valable [3], *P. syriacus* montre une population danubienne (*P. s. balcanicus*) et une population transcaucasique (*P. s. bœttgeri*) sans contacts avec la sous-espèce typique turco-syrienne. Il est clair que *P. fuscus* est une espèce jeune, et *P. syriacus* une vieille espèce. Et tandis que *P. s. syriacus* a le crâne large, de forts ponts postorbitaires et les sutures inter- et frontonasales estompées, chez *P. s. balcanicus* le crâne ressemble à celui de *P. fuscus* : même étroitesse relative, apophyses postorbitaires des squamosaux et du frontopariétal ne se rejoignant que rarement, et, entre les nasaux et le frontopariétal, toujours distincts, sphénethmoïde parfois visible dorsalement. *P. fuscus* ne faisant qu'accentuer les derniers caractères, sans doute descend-il de *P. syriacus* par l'ancêtre de *balcanicus*.

La biogéographie de la seule espèce *P. syriacus* plaide en faveur de la tendance du crâne à s'alléger : *P. s. bœttgeri* différant aussi de *P. s. syriacus* par des ponts postorbitaires très minces et un crâne étroit, la répartition des trois sous-espèces ne s'explique que si l'on admet que *P. s. balcanicus* et *P. s. bœttgeri* se sont différenciés indépendamment à partir de la population turque qui les sépare en évoluant parallèlement.

Dans le phylum de *P. cultripes*, le Pélobate marocain, qui, très mal connu, avait été rapporté à cette espèce franco-ibérique, s'est en fait différencié, grâce à son isolement, en une espèce particulière, décrite ailleurs [4] sous le nom de *P. varaldii*. Or, ses ponts postorbitaires sont plus ou moins étroits, et son sphénethmoïde est visible dorsalement en avant du frontopariétal, alors que, de tous les crânes de Pélobates, c'est celui de *P. cultripes* dont le squelette dermique secondaire est le plus puissant : il s'étend loin en arrière des yeux, souvent sans la moindre échancrure au niveau des sutures squamoso-pariétales, lesquelles disparaissent en général, et si les sutures inter- et frontonasales sont parfois distinctes, il ne montre habituellement pas de fontanelle frontale (il ne paraît pas douteux, ajoutons-le, que *P. varaldii* dérive de *P. cultripes*, au lieu de l'inverse, pour les raisons suivantes : origine européenne bien établie des Batraciens berbériques, migration d'Est en Ouest des Pélobatidés de l'Ancien Monde durant le Tertiaire, absence totale d'autres Pélobatidés, fossiles ou actuels, en Afrique boréale, contrastant avec la prospérité de la famille en Europe).

En somme, la tendance du crâne des Pélobates actuels vers un allé-

gement semble générale. Mais elle est sans doute relativement récente. En effet, chez *Macropelobates* de l'Oligocène mongolien, proche encore de la souche commune des *Scaphiopus* et des Pélobates, le tissu osseux dermique secondaire, s'il existait déjà, se montrait néanmoins à peine aussi développé que chez notre *P. fuscus* : il n'a probablement atteint qu'au cours du Néogène une importance comparable à celle que nous lui voyons encore chez *P. cultripes*, pour ne tendre à diminuer qu'ensuite, l'inversion évolutive n'étant pas surprenante, puisqu'il s'agit d'un caractère sans rôle et très fluctuant.

(1) *Zoogeographica*, 3, 1936, p. 119-131.

(2) De l'avis de tous les auteurs, la filiation est directe, quel qu'en soit le sens, entre les deux espèces; leur tubercule métatarsien est identique, et les formes de passage sont intermédiaires géographiquement en même temps que morphologiquement. *P. fuscus* se distingue de *P. syriacus* (et des autres pélobates) par une curieuse expansion ethmoïdienne qui fait saillie à l'avant entre les prémaxillaires.

(3) Le *P. fuscus insubricus* italien, déclaré jadis valable par Wolterstorff, par comparaison avec des sujets septentrionaux, et conservé depuis, ne diffère guère de spécimens du Sud-Est de l'Europe; *P. Fuscus* est tout au plus un cline.

(4) G. Pasteur et J. Bons, *Trav. I. S. C. Zool.*, 17, 1958 (sous presse).

(*Faculté des Sciences, Rabat.*)

ZOOLOGIE. — *Adaptation chromatique et cycle d'intermue chez* Leander squilla (*Crustacé décapode*). Note de Mlle **Colette Chassard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le maximum de contraction des pigments rouge et jaune de *Leander squilla*, par adaptation à un fond blanc, dépend du stade du cycle d'intermue. Immédiatement après la mue, les pigments ne peuvent se concentrer complètement et demeurent à l'indice d'étalement moyen; la concentration la plus forte n'est observable que vers la fin du cycle.

La livrée chromatique de *Leander squilla* ressemble à celle de *Leander serratus* : raies formées de grands chromatophores bichromes jaune-rouge et fond où se dispersent des chromatophores bichromes jaune-rouge plus petits et des monochromes jaunes (absents chez *L. serratus*).

Seuls les résultats concernant les chromatophores bichromes des raies seront exposés ici. Les animaux utilisés sont des femelles (matériel plus abondant que les mâles); les expériences ont été réalisées sur des animaux de taille comprise entre 3 et 5 cm et les courbes représentent les moyennes faites sur 60 individus. Les Crevettes ont subi les adaptations aux fonds noir et blanc. L'échelle d'étalement des chromatophores qui comprend six indices est celle utilisée par J. B. Panouse (1) (indice 0 : contraction maxima

du pigment; indice 5 : dispersion maximale). Les stades du cycle d'intermue ont été définis par P. Drach ([2]); ce cycle est divisé en quatre périodes : la période A suit immédiatement la mue, le squelette tégumentaire a une consistance de membrane molle; B, période de première consolidation du

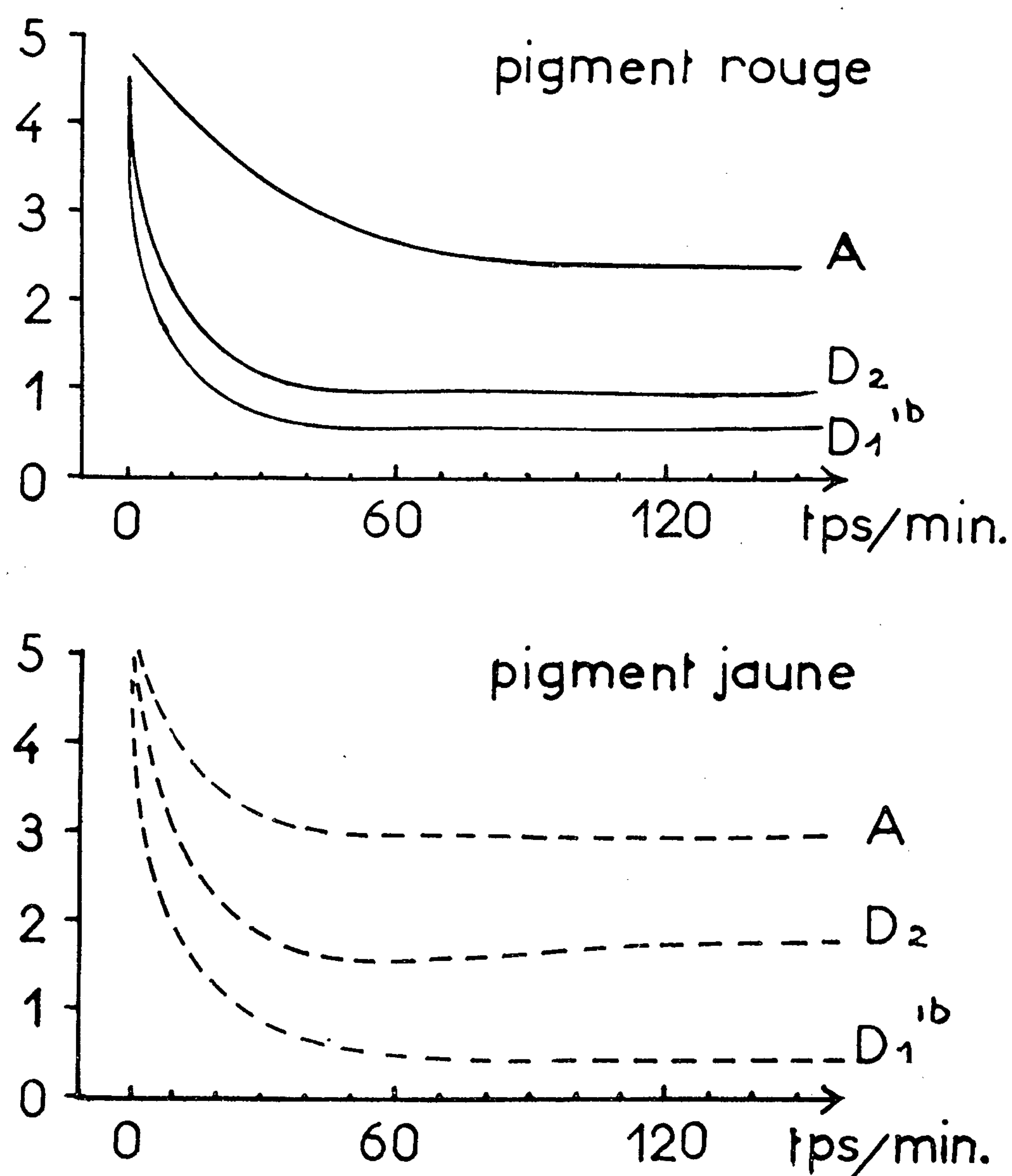


Fig. 1. — Adaptation au fond blanc des chromatophores des raies de *Leander squilla* en fonction du temps. En ordonnée, échelle d'étalement des chromatophores.

squelette; C, le squelette est dur mais continue à s'épaissir; D, le futur squelette est progressivement construit sous l'ancien (formation des soies). Ces quatre périodes se subdivisent au total en dix stades : A, B_1, B_2, C, D_0, D'_1 *a*, D'_1 *b*, D''_1, D'''_1 et D_2 ; leurs limites précises sont déterminées par les caractères relatifs à l'évolution des soies.

Les expériences d'adaptation aux fonds noir et blanc ont été faites en tenant compte du cycle d'intermue de l'animal. B. T. Scheer ([3]) a réalisé sur une autre espèce des expériences dont les méthodes et protocoles ont conduit à des résultats non comparables aux nôtres.

Les courbes d'adaptation au fond noir ne présentent pas de différence

notable en rapport avec le cycle d'intermue : les pigments rouge et jaune s'étalent normalement jusqu'à l'indice maximum (5).

Au contraire, l'adaptation au fond blanc dépend dans une large mesure du stade d'intermue. Deux phénomènes ont été mis en évidence :

1° Le premier est démontré par l'évolution de la concentration des pigments rouge et jaune en *fonction du temps* (*fig.* 1) :

a. Pigment rouge. — Au stade A (immédiatement après la mue), concentration lente qui n'atteint son maximum qu'après 1 h d'adaptation. Aux stades D'_1 *b* et D''_1, adaptation la plus rapide avec courbe à forte pente; elle atteint son maximum après 35 mn. Au stade D_2 (juste avant la mue), courbe à pente moins forte qu'au stade D'_1 *b*.

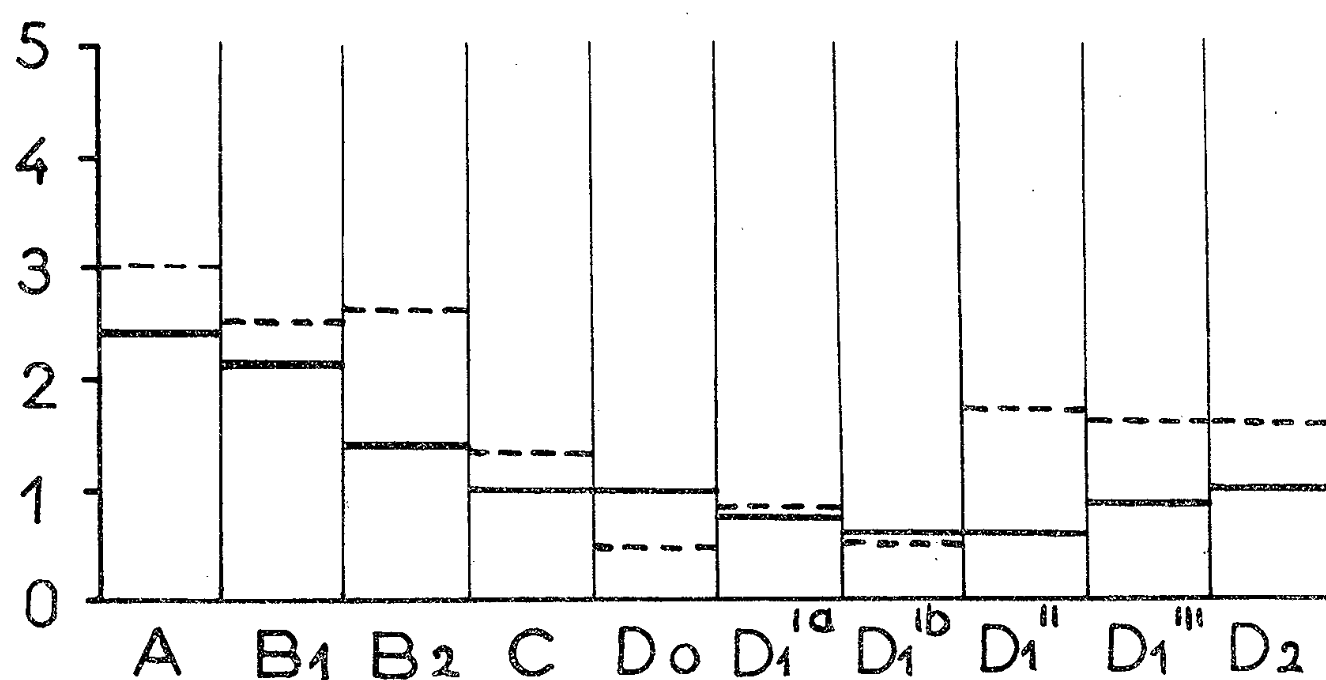


Fig. 2. — Maximum de contraction des pigments rouge (traits continus) et jaune (traits discontinus) des chromatophores des raies par adaptation au fond blanc, en fonction des stades du cycle d'intermue (figurés en abscisse). En ordonnée, échelle d'étalement des chromatophores.

b. Pigment jaune. — Au stade A le maximum de concentration est atteint après 30 mn. Au stade D'_1 *b* le maximum de concentration est atteint après 50 mn. Au stade D_2, allure de la courbe intermédiaire par rapport aux deux stades précédents.

2° Le second phénomène consiste en une *modification des maximums de concentration avec le stade d'intermue* de l'animal (*fig.* 2) :

a. Pigment rouge. — Au stade A, le pigment ne peut se concentrer en deçà de l'indice 2,4. Le maximum de concentration (indice 0,6) n'est observable qu'aux stades D'_1 *b* et D''_1, tandis qu'au stade D_2 précédant immédiatement la mue on note une remontée du maximum.

b. Pigment jaune. — Au stade A, le pigment ne peut se contracter en deçà de l'indice 3. Aux stades D_0 et D'_1 *b* correspondent les maximums de concentration (indice 0,5), tandis qu'aux trois stades précédant la mue on observe une plus faible capacité de concentration du pigment.

Une *comparaison des résultats* obtenus par adaptation au fond blanc

des pigments rouge et jaune des chromatophores des raies, montre qu'aux mêmes stades du cycle d'intermue correspondent des maximums analogues de contraction des deux pigments. Il faut préciser qu'au stade A le maximum de concentration est atteint plus rapidement par le pigment jaune qui, cependant, ne peut dépasser l'indice 3, tandis que le rouge atteint l'indice 2,4.

Le maximum de contraction varie selon les stades, pour le pigment jaune entre l'indice 3 et l'indice 0,5 et pour le pigment rouge entre 2,4 et 0,6; l'amplitude de variation est plus faible pour ce dernier.

En conclusion, ces expériences sur *Leander squilla* mettent en évidence un rapport certain entre la capacité d'adaptation chromatique et le stade d'intermue. Elles permettent de supposer des connexions entre les phénomènes humoraux qui règlent ces deux manifestations physiologiques si importantes chez les Crustacés.

(1) *Ann. Inst. Océan.*, 23, 1946, p. 65-147.
(2) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 78, 1944, p. 40-62.
(3) *Pub. Stne. Zool. Napoli*, 25, n° 3, 1954, p. 397-418.

(*Station Biologique de Roscoff et Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Inversion totale (féminisation) du sexe chez* Pelobates cultripes *Cuv. et féminisation partielle des gonades (intersexualité) chez* Pelodytes punctatus *Daud., à la suite d'un traitement gynogène par le benzoate d'œstradiol, administré pendant la vie larvaire.* Note (*) de MM. **Louis Gallien** et **André Collenot**, présentée par M. Robert Courrier.

Le benzoate d'œstradiol féminise totalement et dans 100 % des cas les gonades chez *Pelobates cultripes*. Le même hormone administrée à *Pelodytes punctatus* transforme les mâles génétiques en intersexués.

La différenciation sexuelle de la gonade des Amphibiens présente des variations réactionnelles diverses au traitement par les stéroïdes sexuels (1). Nous avons pu étendre nos expériences à deux représentants de la famille des Pelobatidés, *Pelobates cultripes* Cuv. et *Pelodytes punctatus* Daud. sur laquelle nous n'avions pas encore d'informations. Dans une première série de recherches nous avons étudié l'action du benzoate d'œstradiol.

1. Pelobates cultripes. — La grande taille du têtard et l'étalement de la durée de la vie larvaire, nécessitent l'administration de l'hormone en solution huileuse par voie parentérale dans la région buccale, selon la méthode décrite par l'un de nous (2).

Protocole expérimental. — Ponte du 2 mars 1957 (Toulouse), éclosion le 6 mars 1957.

Témoins (*série* T) : 20 animaux autopsiés à la métamorphose : *sex ratio :* 9 ♂ : 10 ♀.

Traitement gynogène (*série* DK) : 67 animaux ont été traités. Chacun a reçu en deux injections la valeur moyenne de 150 μg de benzoate d'œstradiol. La mortalité fut nulle pendant la vie larvaire. La métamorphose s'est déroulée du 20 juillet au 20 août 1958; 37 animaux ont été fixés à la métamorphose. Tous présentaient encore des traces de la solution huileuse injectée. 30 animaux ont été mis en élevage afin de suivre leur évolution ultérieure.

Les 37 animaux autopsiés à la métamorphose étaient des femelles. Le caractère des ovaires, facile à observer macroscopiquement, a été vérifié histologiquement. Les canaux de Müller marquent une hypertrophie sensible par rapport aux témoins.

Parmi le lot mis en élevage, 10 animaux autopsiés entre le 30 août 1957 et le 1er mars 1958 étaient des femelles dont les ovaires poursuivaient leur développement. Par conséquent, l'inversion du sexe des mâles génétiques paraît stable. Ce résultat montre que *Pelobates cultripes* a le même type de réactivité à l'hormone femelle que les Urodèles déjà éprouvés (*Ambystoma* et *Pleurodeles*) et le Xénope parmi les Anoures.

2. Pelodytes punctatus. — Le têtard est petit, la vie larvaire brève. Dans ces conditions l'œstradiol a été administré en solution aqueuse, en ajoutant une solution hydro-alcoolique d'hormone à l'eau des bacs d'élevage. La concentration a été établie pour deux séries expérimentales. L'hormone a été renouvelée chaque jour.

Protocole expérimental. — Ponte du 2 mars 1957 (Toulouse), éclosion le 6 mars 1957; début du traitement 15 mars 1957.

Témoins (*série* T) : 50 animaux. Métamorphose du 10 mai 1957 au 1er juin 1957. Pas de mortalité larvaire. 24 animaux ont été disséqués à la métamorphose. *Sex ratio :* 14 ♂ : 10 ♀. Un lot de 26 animaux fut réservé et mis en élevage.

Traitement gynogène. — *Série* DK_1 : Concentration de l'hormone 500 μg/1 l. 50 animaux traités. Mortalité : 1. Animaux autopsiés à la métamorphose : 24. *Sex ratio* : 13 ♀, 10 ⚥, 1 ♂. Un second lot de 25 animaux métamorphosés a été réservé.

Série DK_3 : Concentration de l'hormone 50 μg/1 l. 50 animaux traités. Mortalité nulle. Animaux autopsiés à la métamorphose : 26. *Sex ratio* : 16 ♀, 9 ⚥, 1 ♂. Un second lot de 24 animaux métamorphosés a été mis en élevage.

L'hypertrophie des canaux de Müller est notable dans les deux séries DK_1—DK_3. Les gonades intersexuées sont très sensiblement identiques

dans les deux séries. Ces gonades sont plus allongées que des testicules, mais moins larges et moins lobées que des ovaires. En coupe on retrouve le pigment superficiel très caractéristique des testicules persistant avec une intensité variée, mais distribué en profondeur. La structure de la gonade laisse reconnaître un cortex entourant des cystes testiculaires en spermatogenèse (celle-ci est également présente chez les ♂ témoins à la métamorphose). Le cortex montre des nids d'auxocytes et des stades caractéristiques de la préméiose. Il n'existe pas de cavité ovarienne. Il est clair qu'il s'agit de mâles génétiques transformés à des degrés divers en intersexués femelles.

Par conséquent chez *Pelodytes punctatus* l'effet gynogène du benzoate d'œstradiol sur les mâles génétiques est frappant, mais n'arrive pas à inverser complètement le sexe de la gonade. Dans l'espoir d'obtenir un virage total ou plus avancé dans le sens ovarien des intersexués, les animaux réservés des deux lots : 25 DK_1, 24 DK_3 ont reçu après la métamorphose une injection de 125 μg de benzoate d'œstradiol en solution huileuse (sac lymphatique dorsal). L'élevage est très difficile à conduire, les autopsies ont dû être faites entre le 10 juin 1957 et le 20 juillet 1957. Dans ce court délai, il n'a pas été possible d'observer un virage total des intersexués.

En conclusion le benzoate d'œstradiol administré à deux espèces représentant la famille des Pélobatidés, *Pelobates cultripes* et *Pelodytes punctatus*, s'est traduit par une action gynogène totale et stable pour *P. cultripes* où 100 % de femelles sont obtenues et un effet féminisant partiel, entraînant de l'intersexualité chez les mâles génétiques pour *Pelodytes punctatus*. L'interprétation des résultats obtenus sera présentée ultérieurement en considérant l'ensemble des réactions aux stéroïdes sexuels des diverses espèces d'Anoures et d'Urodèles éprouvées.

(*) Séance du 19 mai 1958.

(1) L. Gallien, *Rev. Suisse Zoologie*, 61, p. 349.

(2) L. Gallien, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 375 et *Bull. Biol. France et Belgique*, 72, 1944, p. 269.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action d'un œstrogène sur la consommation spontanée d'une boisson alcoolisée chez le Rat.* Note de Mme **Paule Aschkenasy-Lelu** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Un traitement au diéthylstilbœstrol chez la Ratte est susceptible de faire diminuer la consommation spontanée d'une boisson alcoolisée au bénéfice de la consommation d'eau. Cette particularité ne semble pas imputable à la sous-alimentation qu'entraîne un tel traitement et laisse supposer une intervention des œstrogènes dans le contrôle de la consommation d'alcool.

Dans l'espèce humaine la consommation des boissons alcoolisées est en général plus élevée chez l'Homme que chez la Femme. Nous nous sommes demandé si une hormone sexuelle intervenait spécifiquement dans cette tendance à l'alcoolisme.

Nous avons abordé ce problème en cherchant tout d'abord si, chez la Ratte normale, la consommation spontanée d'une boisson alcoolisée se modifiait sous l'action d'une surcharge en hormone œstrogène.

PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL. — 25 rattes adultes sont soumises à un même régime alimentaire synthétique complet ([2]). Un premier groupe de 12 reçoit comme boisson, au choix, de l'eau du robinet et une solution alcoolique à 5°. Le second groupe de 13 peut choisir entre eau et vin rouge 5°. Ce choix spontané est enregistré pendant une prépériode de 20 jours; la position respective : droite-gauche des biberons est intervertie chaque jour pour éviter un choix par accoutumance à une position donnée.

Dans chacun des groupes, 6 animaux reçoivent alors pendant 10 jours des injections quotidiennes de diéthylstilbœstrol (DES) à la dose de 50 μg par jour.

Enfin, le choix spontané des animaux est enregistré également au cours d'une post-période de 5 jours. Les 6 et 7 animaux restants de chaque groupe servent de témoins : chacun d'eux reçoit une simple injection d'huile à la place de DES. En plus, chaque animal est apparié avec un rat au DES et ne reçoit pas plus d'aliment que ce conjoint n'en a consommé la veille; ceci, pour éliminer l'action possible de la sous-alimentation résultant de la surcharge en DES. On sait, en effet, qu'un traitement aux œstrogènes s'accompagne d'une réduction sensible de la consommation alimentaire ([3]), ([4]).

RÉSULTATS. — 1. *Consommation spontanée de boisson alcoolisée pendant la prépériode.* — Comme cela a été souvent signalé, il y a de grandes variations individuelles dans la grandeur des consommations quotidiennes.

— Pour *l'alcool*, la concentration utilisée (5°) se situant dans la zone des concentrations en alcool agréables pour le Rat [Richter ([5])], les animaux boivent plus de solution alcoolique que d'eau : 4,4 ml par jour pour l'eau contre 11,1 pour la solution alcoolique (valeurs moyennes de consommation quotidienne pour 20 jours et pour 12 rats). Il n'y a aucun abstinent total, et seulement 2 rattes sur 12 consomment plus d'eau que de solution alcoolique. Par rapport au volume total de liquide ingéré, 66,7 % de la boisson consommée le sont sous forme de solution alcoolique et 33,3 % sous forme d'eau.

— Dans le groupe au vin, les résultats sont plus irréguliers et aucune préférence ne se manifeste. La consommation moyenne (13 rats) est de 6,3 ml pour le vin contre 7,9 pour l'eau; 41,9 % du liquide total ingéré le sont sous forme de vin, et 58 % sous forme d'eau. Le vin n'est donc

pas consommé suivant les mêmes modalités que la solution alcoolique de même titre; il n'est pas préféré à l'eau. Il se trouve un abstinent total parmi les 13 rats de ce groupe.

2. *Injections de diéthylstilbœstrol.* — *Rats à l'alcool.* — Les injections de DES font baisser la consommation absolue de solution alcoolique chez les 6 rats à l'alcool. Mais comme les œstrogènes ont une action inhibitrice sur l'ingestion d'aliment et de liquide, il est préférable d'exprimer les résultats en pour-cent de la boisson totale absorbée (tableau). Pendant la prépériode, la consommation de la solution alcoolique représente 70 % de la boisson totale, et l'eau 30 %. Pendant la période des injections la consommation de solution alcoolique tombe à 32 %, celle d'eau augmentant jusqu'à 68 %. Malgré les grandes variations individuelles, la différence entre les moyennes est significative (P < 0,05).

Consommations moyennes d'eau et de boisson alcoolisée en pour-cent du total de boisson ingérée.

		Groupes à la solution alcoolique (12 rats).		Groupes au vin (12 rats).	
		Eau.	Solution alcoolique.	Eau.	Vin.
		(6 rats)		(5 rats)	
Rats au DES	Avant	29,4	*70,5 ± 9,2	58,1	*50,7 ± 11,7
	Pendant	67,8	*32,1 ± 9,8	82,5	*21,0 ± 9,2
	Après	62,4	37,4	76,5	23,4
		(6 rats)		(7 rats)	
Rats témoins	Avant	36,8	63,0	58,3	41,5
	Pendant	38,6	61,2	50,0	50,0
	Après	46,5	53,3	77,9	21,9
Validité statistique		*$t = 2,8$ $P < 0,05$		*$t = 2,0$ t théorique : 2,20 pour $P = 0,05$	

Rats au vin. — La consommation moyenne de vin en pour-cent du volume total ingéré passe de 50,7 % pendant la prépériode à 21,0 % pendant les injections. La différence entre les moyennes est à la limite de la validité statistique ($t = 2,0$, alors que le t théorique serait de 2,20 pour $P = 0,05$); on est obligé d'éliminer des calculs, le rat qui s'est révélé abstinent total. Dans le même temps, la consommation de l'eau passe de 58,1 à 82,5 %.

Si l'on additionne tous les rats qui ont consommé une boisson alcoolisée quelle qu'elle soit (solution alcoolique ou vin) et reçu du DES (11 rats), la différence entre les moyennes de boisson alcoolisée consommée est largement significative : 61,5 % avant les injections, contre 27,0 pendant (P < 0,01).

Dans les deux groupes pendant la post-période, d'ailleurs trop brève, la consommation moyenne de boisson alcoolisée tend à remonter légèrement, alors que celle d'eau diminue un peu.

3. *Témoins : action des injections d'huile avec restriction alimentaire comparable à celle que subissent les rats au DES.*

Alcool et vin. — Aucune différence significative ne se manifeste entre les moyennes des consommations de boisson alcoolisée lors de la prépériode et de la période expérimentale, mais une légère chute sans signification statistique au moment de la reprise du régime normal d'alimentation *ad libitum.*

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Geneviève Goron (C.N.R.S.).

(2) P. Aschkenasy-Lelu et A. Aschkenasy, *Arch. Sc. Physiol.*, 11, 1957, p. 125-150.

(3) V. Korenchevsky et M. Dennison, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 1474-1485.

(4) P. Lelu, *Thèse Fac. Sc.*, Strasbourg, 1943.

(5) C. P. Richter et K. H. Campbell, *Science*, 91, 1940, p. 507-508.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la nature du contrôle de la fonction lutéotrophe de l'hypophyse antérieure par l'hypothalamus chez la Ratte.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

Si, chez la Ratte, on greffe dans le rein une moitié de l'hypophyse antérieure, l'autre moitié restant en place, des pseudogestations à répétition se substituent aux cycles œstraux. Le greffon ayant un pouvoir lutéotrophe qu'il n'aurait pas eu s'il était resté en situation normale, on peut en conclure que l'hypothalamus exerce habituellement une influence inhibitrice sur la fonction lutéotrophe de l'hypophyse en place.

On discute actuellement de la nature du stimulus qui aboutit à la sécrétion de prolactine par l'hypophyse antérieure. Chez la Ratte privée de ses petits, Benson et Folley (1) retardent, à l'aide d'ocytocine, l'involution mammaire; pour eux, l'ocytocine est un stimulant spécifique de la fonction lutéotrophe. Ils sont suivis par Desclin (2) qui, injectant cette substance à des rattes en œstrus, libère ainsi la fonction lutéotrophe puisqu'il obtient un fort pourcentage de pseudo-gestations authentifiées par des déciduomes traumatiques. De même, Stutinsky (3), grâce à l'ocytocine, obtient des déciduomes chez la Ratte privée de ses petits quatre jours après la mise-bas. Mais il convient d'être prudent, car la pseudogestation peut être provoquée de bien des façons : extraits d'organes divers (4), bain froid (5), sérum hypertonique (6), etc. D'autre part, Everett (7) a montré que l'hypophyse antérieure greffée dans le rein maintient les corps jaunes (C. J.) pendant des mois. Il considère que, privée de ses relations avec l'hypothalamus, l'hypophyse sécrète encore de la prolactine; mais il ne donne aucune précision sur le niveau fonctionnel

du greffon, du point de vue lutéotrophe. De ce que le greffon, stimulé par l'œstradiol, sécrète assez de prolactine pour transformer les C. J. en C. J. gestatifs, on ne peut rien conclure quant à l'importance de la sécrétion du greffon en l'absence d'œstradiol. Mais Everett pose la question des rapports hypothalamus-hypophyse dans le domaine lutéotrophe et se demande si l'action de l'hypothalamus n'y serait pas à type d'inhibition. Cette conception est peu compatible avec celle d'une stimulation par l'ocytocine ou par une substance analogue.

Matériel et méthodes. — Le point de départ a été le suivant : si un greffon hypophysaire sécrète de la prolactine en quantité appréciable, même après des mois, peut-être est-il capable de transformer un C. J. cyclique en C. J. pseudogestatif. Pour nous placer dans les meilleures conditions, nous avons eu recours à des autogreffes, mais alors, pour que reste possible le renouvellement des follicules et des C. J. ovariens, un fragment d'hypophyse doit rester dans la loge hypophysaire. Des rattes Wistar âgées de 3 à 4 mois subissent donc une hypophysectomie partielle : une moitié environ du lobe antérieur est laissée en place, l'autre moitié est greffée sous la capsule rénale. Le sort du lobe postérieur, laissé en place ou enlevé, est sans importance. Des frottis vaginaux sont faits chaque jour.

Résultats. — 1° Chez un petit nombre d'animaux l'intervention a mobilisé dans sa loge le fragment sellaire : ces rattes entrent en diœstrus permanent; parfois, après des semaines ou des mois, reparaissent des œstrus typiques généralement espacés de 11 à 14 jours. Ce qu'on observe chez la quasi-totalité des animaux correctement opérés, ce sont d'emblée *des œstrus espacés de* 11 *à* 14 *jours*; le plus souvent il en est ainsi de *façon définitive*; rarement entre deux cycles longs s'intercale un cycle habituel de 4 ou 5 jours.

2° *Les cycles longs sont dûs à des pseudo-gestations.* Ceci est prouvé par la mucification du vagin étudié sur biopsies au 7-8e jour et surtout par les très beaux déciduomes traumatiques obtenus par passage d'un fil 4 jours après l'œstrus : 16 animaux sur 18 ont présenté des déciduomes, ceci de 1 à 6 mois après la greffe.

3° *Ces pseudo-gestations sont liées à la présence du greffon.* Après essai de section de la tige pituitaire, Richter (5) note parfois des pseudo-gestations à répétition qu'il explique par une dégénérescence nerveuse rétrograde lésant l'hypothalamus. Or une telle explication n'est sûrement pas valable pour nos animaux, puisqu'il suffit d'enlever le greffon pour leur rendre une activité génitale apparemment normale : cycles de 4 ou 5 jours, possibilité de pseudo-gestation par excitation mécanique du col utérin. Les résultats de Richter s'expliquent peut-être par le fait qu'une partie de l'hypophyse antérieure, soustraite au système porte hypothalamo-hypophysaire, se comporte comme un greffon.

Discussion. — Des expériences précédentes, il ressort qu'un fragment hypophysaire greffé hors de sa loge perturbe profondément les fonctions génitales de la Ratte, en rendant fonctionnel le C. J. cyclique. Dans l'état actuel de nos recherches, il nous est impossible de dire que le greffon est, à lui seul, responsable de la pseudo-gestation : des expériences en cours nous ont en effet montré que la pseudo-gestation peut continuer malgré l'ablation du greffon 4 jours après l'œstrus, ce qui suppose un entraînement secondaire de l'hypophyse en place. Mais ce qu'on peut d'ores et déjà affirmer, c'est que, chez un animal doté d'un équilibre endocrinien absolument normal grâce au tissu hypophysaire resté en place, le tissu greffé a, au moins à certaines périodes et peut-être en permanence, une activité lutéotrophe suffisant à rendre le C. J. fonctionnel. Ce pouvoir, il ne l'aurait pas eu s'il n'avait pas été éloigné de l'hypothalamus, ce qui revient à dire que l'hypothalamus exerce normalement un effet inhibiteur sur la fonction lutéotrophe du lobe antérieur. Ne serait-ce pas en levant ce frein hypothalamique qu'agiraient tous les stimulus et agressions provoquant des pseudo-gestations ? Cette conception qui asseoit l'hypothèse d'Everett semble difficilement conciliable avec l'opinion de Folley qui voit dans l'ocytocine l'activateur spécifique de la fonction lutéotrophe. L'ocytocine n'agit-elle pas plutôt comme facteur d'agression non spécifique ? Pour notre part, opérant dans des conditions strictement identiques et avec un produit de même provenance, nous n'avons eu que des échecs lorsque nous avons voulu reproduire l'expérience de Desclin ([2]).

([1]) G. K. Benson et S. J. Folley, *Nature*, 117, 1956, p. 700; *J. Endoc.*, 14, 1957, p. xl.
([2]) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1488.
([3]) F. Stutinsky, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1537.
([4]) W. W. Swingle et coll., *Amer. J. Physiol.*, 167, 1951, p. 586.
([5]) C. P. Richter, *Recent Progress in Hormone Research*, 12, 1957, p. 105.
([6]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1741.
([7]) J. W. Everett, *Endrocrinology*, 58, 1956, p. 786.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Phénotype du bec des canetons de première et deuxième générations provenant de canards Pékin antérieurement traités à l'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell.* Note de MM. **Jacques Benoit**, **Pierre Leroy**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'inhibition de la pigmentation jaune du bec, obtenue chez quelques femelles d'un lot de canards Pékin (P) injectés dans leur jeune âge d'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell, avait été constatée en 1957 sur des canetons (F 1) nés des canards injectés P. Ce caractère se retrouve en 1958 sur quelques sujets d'une autre génération F 1 issue des mêmes parents P et d'une deuxième génération F 2 issue de F 1.

L'injection d'acide désoxyribonucléique (DNA) de Canard Khaki à des canetons Pékin âgés de 8 jours (9 femelles et 3 mâles) a entraîné entre autres modifications ([1]) chez 4 femelles la disparition plus ou moins

♂ N°.	♀ N°.	Souche.	Phénotype du bec des progéniteurs.	Canetons éclos.	Canetons à bec rose.	Canetons à bec rose + jaune.	Canetons à bec jaune.
			Nouvelles générations F 1.				
14	.....	P(DNA)	Jaune	...	..	..	...
	6	»	Rosé	11	3	3	5
	25	»	»	13	8	5	0
	5	»	Jaune	4	0	3	1
	11	»	»	17	0	9	8
	8	»	Rosé	0	–	–	–
	728	*Pékin témoin*	Jaune	19	1	5	13
18	.....	P(DNA)	»	...	..	..	...
	4	»	Rosé	18	10	6	2
	3	»	Jaune	11	0	2	9
	17	»	»	10	0	0	10
	23	»	»	4	0	3	1
	724	*Pékin témoin*	»	25	0	9	16
	57-69	»	»	48	0	5	43
			Totaux...........	180	22	50	108
			Génération F 2.				
172	.....	F 1	Rose	...	..	..	...
	164	»	»	3	3	0	0
	162	»	»	0	–	–	–
	606	*Pékin témoin*	Jaune	0	–	–	–
	735	»	»	14	7	2	5
160	.....	F 1	»	...	..	..	...
	163	»	»	7	0	3	4
	167	»	»	29	1	11	17
	176	»	Jaune rosé	22	0	10	12
	732	*Pékin témoin*	Jaune	29	0	8	21
	0518	»	»	29	0	15	14
179	.....	F 1	Rosé	...	..	..	...
	161	»	Jaune	14	0	4	10
	175	»	Rosé	17	0	7	10
	177	»	»	11	0	3	8
	0519	*Pékin témoin*	Jaune	22	0	8	14
	0521	»	»	11	0	3	8
			Totaux...........	208	11	74	123
			Témoins.				
2 ♂ × 10 ♀		Pékin témoins	Jaune	291	0	0	291

complète de la pigmentation jaune du bec, d'où un rosissement de sa teinte dû au sang sous-jacent que ne masque plus le pigment jaune. 1 mâle (n° 18) et 1 femelle (n° 17) n'ont subi aucun effet des injections [2].

Les sujets traités (P) se reproduisirent entre eux au printemps 1957 et donnèrent naissance à un lot de 23 canetons (F 1) dont 5 possédaient un bec dépigmenté d'aspect rose. Retrouverait-on ou non ce caractère dans une nouvelle génération F 1 issue des mêmes sujets P et dans une génération F 2 provenant des premiers sujets F 1 ? aucun des progéniteurs ne recevant plus d'injection de DNA de Khaki. Tous les sujets P et quelques sujets F 1, ces derniers choisis parmi ceux dont le bec à l'éclosion était rose ou plus ou moins privé de pigment jaune, furent mis en reproduction pedigree. Chaque parquet comportait un mâle P ou F 1, plusieurs femelles P ou F 1 et une ou deux femelles Pékin témoins. Des canards Pékin témoins furent également mis en reproduction pedigree. Tous ces animaux furent gardés dans des conditions identiques de logement, de boisson et d'alimentation, celle-ci équilibrée en fonction des besoins physiologiques de la reproduction.

Nous avons obtenu, au cours d'éclosions échelonnées du 14 mai au 16 juillet 1958, 180 nouveaux canetons F 1, 208 F 2 et 291 Pékin témoins. Le tableau ci-joint expose, en trois groupes, le cas de nos sujets à l'éclosion : 1° ceux dont le bec est rose, c'est-à-dire dépourvu de pigment jaune, sans qu'on puisse affirmer cependant l'absence totale de ce pigment (l'analyse chimique d'une biopsie de la peau du bec n'est guère concevable à l'éclosion et l'étude du phénomène, à ce stade de l'expérience, doit être faite à l'échelle individuelle); 2° ceux dont le bec rose-jaune présente une forte diminution du pigment jaune; 3° ceux enfin dont le bec est jaune.

On constate que : 1° les accouplements P × P ont donné naissance à une *nouvelle génération* F 1 comptant 88 sujets dont 21 à bec rose qui proviennent de trois ♀ P (4, 6 et 25) chez lesquelles le pigment jaune du bec avait disparu à la suite des injections de DNA de Khaki, 31 à bec rose jaune et 36 à bec jaune. Les accouplements P × canes témoins ont donné 92 canetons dont un seul présentait un bec franchement rose, 19 avaient le bec rose-jaune et 72 le bec jaune. 2° Le croisement entre eux des sujets F 1 issus des sujets P en 1957 a donné 103 *canetons* F 2, dont 4 à bec rose, 38 à bec rose-jaune et 61 à bec jaune. Un des canetons à bec rose provenait de parents F 1 à bec jaune (♂ 160 × ♀ 167); les trois autres, du ♂ 172 dont le bec était à l'éclosion privé de pigment jaune. Ce même ♂ 172 a donné en outre 7 autres canetons à bec rose dont la mère (♀ 735) était une cane témoin, donc à bec jaune. 3° 291 canetons issus de 2 ♂ et 10 ♀ Pékin témoins ont tous le bec jaune.

Il est intéressant de noter que l'inhibition de la pigmentation jaune du bec remarquée en 1956, fut observée sur une première génération F 1

en 1957 et une année plus tard, sur une deuxième génération F 1. Il est plus intéressant encore de retrouver le même caractère (absence de pigmentation jaune du bec) sur des sujets de génération F 2 et surtout sur 7 sujets issus d'un ♂ F 1 (172) à bec primitivement rose et d'une ♀ Pékin témoin (735). Les canetons à bec rose proviennent, en grande majorité, de progéniteurs dont un au moins avait le bec à fond rose.

Signalons enfin que des modifications somatiques caractéristiques, du type de celles observées en 1957 chez des sujets injectés P, s'observent, dans un certain nombre de cas, non seulement chez leurs descendants F 1 et F 2 à bec dépigmenté, mais aussi chez ceux dont le bec était, à l'éclosion, porteur de pigment jaune. Ces modifications somatiques seront décrites ultérieurement, après la fin de la croissance et l'acquisition du phénotype définitif.

(1) Parmi ces modifications, rappelons une pigmentation foncée, plus ou moins étendue sur le bec, qui s'est produite chez plusieurs femelles injectées. Cette pigmentation, que nous avons retrouvée en F 1, apparaît secondairement chez les individus âgés de plusieurs mois. Nous n'en parlerons pas dans la présente Note.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320; 245, 1957, p. 448; *Presse Médicale*, 72, 1957, p. 1623-1624.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France et Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Paris; Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Étude d'une hétérogreffe embryonnaire : Greffe de bourgeons de membre d'embryon de Souris sur l'embryon de Poulet.* Note de M. **Francis Bermann**, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreux travaux depuis ceux de Murphy (1) ont montré la tolérance de l'embryon vis-à-vis des hétérogreffes, d'autres, et notamment ceux de Saunders, de Wolff et Hampé (2), ont mis en lumière les mécanismes du développement du membre des Oiseaux. Sur ces données, nous avons entrepris l'étude de l'hétérogreffe embryonnaire constituée par la transplantation d'un bourgeon de membre de Souris sur un embryon de Poulet.

Les cellules du transplant se distinguent de celles de l'hôte par leur coloration sur les préparations histologiques : il est donc possible de reconnaître leur participation respective aux structures obtenues.

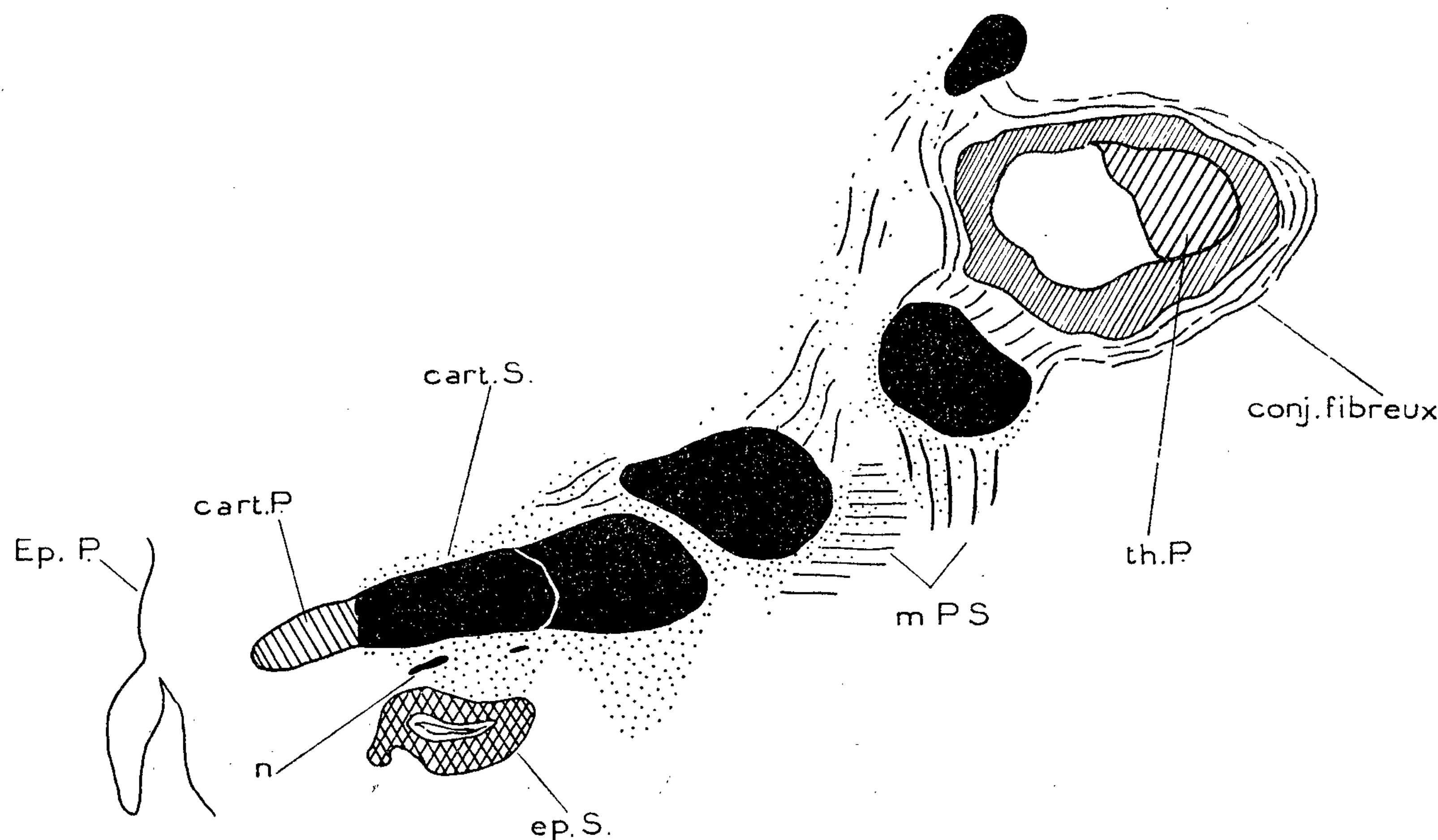
Matériel. — Embryons de Souris, 10 jours ± 12 h *post coïtum.* Embryons de Poulet, 72 h ± 12 h d'incubation à 38°.

Opération. — Le greffon est appliqué aussi étroitement que possible au corps de l'hôte, soit à la place d'un bourgeon de membre préalablement

excisé, soit dans une fente pratiquée dans son flanc. Il est prélevé pour examen après un temps variable, n'excédant pas 12 jours.

Nombre total de greffes : 120, Échecs (mort de l'hôte ou perte du greffon) : 61.

Résultats. — Ils peuvent se classer sous deux rubriques : les cas où le greffon a donné naissance à un organe plus ou moins rudimentaire et ceux où il a survécu sans évoluer.



Greffon développé dans la paroi thoracique. Examen 10 jours après l'implantation. Age de l'hôte : 13 jours. Le greffon a donné naissance à une série d'articles cartilagineux (cart. S) entre la peau de l'hôte (Ep. P) et son squelette thoracique (th. P). Un cartilage de Poulet (cart. P) coiffe le premier article de Souris tandis que les deux derniers sont pris dans la gaine conjonctive entourant l'élément du squelette thoracique en voie d'ossification. Le conjonctif de Souris (ponctué) se mêle aux masses musculaires avoisinantes (m. P. S.). La partie distale de l'implant comporte un sac d'épiderme de Souris (Ep. S) au voisinage duquel on observe un nerf (n).

1. *Formations évoluées* (6 cas). — Le greffon a donné naissance à des sortes de digitations dotées d'un squelette d'articles cartilagineux alignés.

La taille et, dans une moindre mesure, la forme de ces ébauches, rappellent celles d'un doigt de l'hôte au moment du prélèvement.

Elles sont constituées de tissus de Souris et de Poulet en proportions variables.

Exemples : Premier cas. — Digitation mixte, fixée au flanc de l'hôte, au niveau du membre postérieur amputé. Constituée dorso-ventralement de deux parties : la partie dorsale recouverte d'écailles est formée de tissus de Poulet, la partie ventrale de tissus de Souris. Chacune de ces parties comporte une série parallèle d'articles cartilagineux.

Deuxième cas. — Le greffon s'est développé dans le flanc, au sein des tissus de l'hôte. On observe sur les coupes des séquences d'articles carti-

lagineux, la plupart de Souris, quelques-uns mixtes, en rapport avec un sac d'épiderme de Souris coiffant le premier de ces articles (*voir* figure).

2. *Formations réduites* (53 cas). — Le tissu greffé se trouve réduit, au moment du prélèvement, à une petite masse de conjonctif très compact, entourant une baguette cartilagineuse et recouverte plus ou moins complètement d'épiderme de Souris.

La nécrose et les infiltrations érythrocytaires y sont fréquentes.

DIFFÉRENCIATION ET ORGANISATION DES TISSUS GREFFÉS. — L'*épiderme* de Souris s'épaissit plus rapidement que celui de l'hôte et se kératinise. L'assise basale s'enfonce par endroits dans le conjonctif sous-jacent, qu'il soit de Poulet ou de Souris, pour former des follicules pileux caractéristiques. Les stades les plus évolués, examinés 12 jours après la greffe, montrent une papille dermique et une gaine conjonctive, pas encore de poil.

Le *mésoderme* se différencie en cartilage, en conjonctifs, plus rarement en muscle. Les cartilages les plus évolués sont en voie d'ossification périchondrale.

L'*irrigation* des greffons est le plus souvent déficiente. Le mésenchyme explanté ne forme que des capillaires ou des sinus veineux à parois unicellulaires très lâches. On rencontre de très nombreux érythrocytes de Poulet extravasés. Des lacunes se forment, gonflées de sang, qui finissent par occuper tout le greffon.

L'*innervation*, par contre, est souvent riche, même dans les greffons les moins évolués. Des filets nerveux, émis par l'hôte, semblent aboutir à l'épiderme de Souris.

STRUCTURES MIXTES ET CHIMÈRES. — Le tissu implanté, surtout dans les premiers stades, reste bien individualisé : la séparation entre les territoires Poulet et Souris est franche. Ainsi une même baguette cartilagineuse peut être constituée de deux sections, l'une de Poulet, l'autre de Souris, le partage se faisant sans transition et affectant de la même façon le périchondre.

La présence de tissus de l'hôte dans des structures issues du greffon pose, par ailleurs, le problème de leur participation à l'induction de ces structures. C'est ainsi qu'on peut trouver un article cartilagineux de Poulet à l'extrémité apicale d'une séquence d'articles de Souris.

Cette collaboration des tissus hétérogènes se traduit également par l'insertion de fibres musculaires de l'hôte sur un cartilage de Souris et la condensation de mésenchyme de Poulet autour de follicules pileux formés par l'épiderme étranger.

L'intrication plus poussée des tissus hétérogènes dépend du tissu considéré et du degré d'évolution du greffon. Les tissus fibreux et musculaires se mêlent facilement : on trouve entre les fibres musculaires du Poulet

des histyocytes de Souris souvent très éloignés de leur territoire d'origine. Ce qui rejoint les observations faites *in vitro* par Ét. Wolff sur les chimères d'organes en culture ([3]). Au contraire, les cartilages ou les épidermes des deux espèces s'associent sans mélanger leurs cellules.

La concurrence entre tissus étrangers et tissus autochtones s'accentue avec l'âge : des digitations encore recouvertes d'épiderme de Souris ne sont bientôt plus garnies que de mésenchyme de Poulet, tandis que le mésenchyme de Souris se trouve fragmenté en îlots par la prolifération de celui-ci. La formation de chimères apparaît, dans ce cas, comme une étape dans la substitution des tissus de l'hôte à ceux de l'implant.

Conclusion. — Les greffes hétéroplastiques de bourgeons de membres de Souris sur l'embryon de Poulet ne donnent lieu à aucune manifestation caractérisée d'incompatibilité, mais les tissus transplantés n'en finissent pas moins par régresser.

Une explication de cette limitation du développement peut être trouvée dans la déficience de la vascularisation des implants.

Les développements obtenus permettent cependant de constater la collaboration des tissus homologues des deux espèces à l'édification de structures mixtes.

(1) J. B. Murphy, *J. exp. Med.*, **17-4**, 1913, p. 482-493.

(2) J. W. Saunders, *J. exp. Zool.*, **108**, 1948, p. 363-403; Ét. Wolff et A. Hampé, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1953, p. 154-156; A. Hampé, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 3179.

(3) É. Wolff, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **79-4**, 1954, p. 357-368.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

BIOLOGIE. — *Hypersensibilité de type retardée au lipopolysaccharide du bacille tuberculeux. Étude comparative des tests intradermiques à la tuberculine et à ce constituant non protéinique.* Note de Mlle **Nine Choucroun**, MM. **Pierre Gresland** et **Raoul Kourilsky**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On a longtemps pensé que le développement de l'hypersensibilité tuberculinique qui s'établit au cours de l'infection par le bacille de Koch, ne pouvait être provoqué, chez les animaux susceptibles, que par le corps bacillaire tout entier.

Il a été montré par l'un de nous, que cette allergie particulière de type retardée, pouvait être conférée par des constituants chimiques de la cellule bactérienne. D'abord avec un extrait huileux de bacilles morts ([1]), ensuite avec un complexe protéinique précipité de cet extrait huileux ([2]). Enfin, il a été prouvé ([3]) que ce complexe protéinique ne provoquait le dévelop-

pement de cette hypersensibilité qu'en raison de la présence, au sein du complexe, du constituant lipopolysaccharidique (de symbole PmKo) trouvé lui aussi dans l'extrait huileux. Le fait que deux constituants bacillaires, l'un protéinique, l'autre lipopolysaccharidique, sont nécessaires pour que l'hypersensibilité au bacille de Koch s'établisse a été par ailleurs confirmé ([4]).

La découverte paradoxale du concours nécessaire d'un constituant lipidique pour que l'allergie tuberculinique se développe, devait inciter à rechercher la réponse de l'organisme sensibilisé à l'inoculation intracutanée de ce lipopolysaccharide PmKo. Les premières observations faites dans le service de Jean Paraf, avaient montré que le test intradermique au PmKo provoque chez des sujets tuberculeux, une réaction de type tuberculinique, révélant ainsi *l'existence d'une hypersensibilité de type retardée à un constituant bactérien non protéinique*, ce qui n'avait jamais été observé.

Une étude précise de cette hypersensibilité ne pouvait être tentée qu'avec des émulsions homogènes de ce constituant lipidique, dans l'eau physiologique. C'est avec de telles émulsions, fines et parfaitement stables (que nous avons depuis réussi à obtenir) que l'étude comparative des réactions intradermiques au PmKo et à la tuberculine IP 48 de l'Institut Pasteur, a été abordée.

Il fallait d'abord s'assurer de la *spécificité* de la réaction au PmKo, et pour cela éprouver des sujets n'ayant pas encore fait leur primo-infection. C'est au centre de Dieulefit, et grâce au concours du Docteur Marc Préault que nous avons trouvé de tels sujets en nombre suffisant pour rendre valable ce test de spécificité : 55 enfants d'âge variant entre 6 et 14 ans ont été soumis simultanément aux tests intradermiques à la tuberculine (10 unités) et au PmKo (10 μg). Aucun d'eux n'a réagi, ni à la tuberculine ni au PmKo, indiquant ainsi que l'hypersensibilité décelable par le PmKo est bien spécifique du contact préalable de l'organisme avec le bacille tuberculeux.

Notre étude a porté sur 436 malades, tuberculeux ou non, du service de pneumologie de l'hôpital Saint-Antoine. Ils ont été éprouvés par des antigènes aux concentrations de 3, 10 ou 50 unités pour la tuberculine; aux concentrations de 5 ou 10 μg pour le PmKo. Les deux injections étaient faites le même jour aux deux avant-bras du sujet, et les réactions lues trois jours plus tard. Pour chaque réaction, l'étendue et le degré de l'érythème ont été relevés sur calque et l'importance de l'induration soigneusement notée. L'intensité de la réaction a été évaluée en tenant compte de ces deux facteurs. Certaines réactions ont été photographiées. Le dossier médical de chaque sujet a été approfondi afin de saisir toute relation possible entre l'intensité des allergies décelées par ces réactions et les conditions physio-pathologiques.

La plupart des sujets atteints de tuberculose (208 sur 249) ont réagi positivement à la fois à 3 unités de tuberculine et à 5 μg de PmKo, avec des intensités comparables dans 68 cas, supérieures pour le PmKo dans 111 cas, supérieures pour la tuberculine dans seulement 29 cas. Cette prédominance de réactions plus fortes au PmKo qu'à la tuberculine ne semble pas dépendre essentiellement de la dose de 5 μg arbitrairement choisie pour le test intradermique au PmKo : l'analyse des résultats montre en effet que le pourcentage des sujets réagissant plus fortement au PmKo qu'à la tuberculine est variable, lié au type de tuberculose considéré, et qu'il est d'autant plus élevé que l'on a affaire à des formes de tuberculose où l'organisme oppose une meilleure résistance à la maladie. A titre d'exemple, ce rapport qui est de 80 % dans les tuberculoses à évolution lente, torpide, continue, avec des lésions minimes localisées, n'est plus que de 57 % si les lésions sont étendues et tombe à 27 % dans les cas d'évolution aiguë pneumonique ou bronchopneumonique. A l'inverse, dans ces mêmes catégories, les pourcentages de sujets réagissant plus fortement à la tuberculine 3 unités qu'au PmKo 5 μg, sont respectivement de 10 %, 7 et 50 %. Dans les tuberculoses présumées guéries, ces pourcentages de réactions plus fortes au PmKo ou plus fortes à la tuberculine, sont respectivement de 76 et de 10 %. Ils sont de 69 et de 13 % pour les sujets non tuberculeux réagissant à ces deux antigènes, c'est-à-dire chez des sujets qui, ayant fait leur primo-infection n'ont présenté par la suite aucun accident tuberculeux. *L'aptitude de l'organisme à développer une allergie plus forte au lipopolysaccharide* PmKo *qu'à la tuberculine, semblerait liée aux moyens de défense de l'organisme.*

Si l'on considère d'autre part, l'intensité absolue de chacune de ces deux réactions intradermiques, on constate que le pourcentage le plus élevé de fortes réactions tuberculiniques, s'observe dans les cas de tuberculoses caséifiantes extensives, qui opposent peu de résistance à l'agression bacillaire. Les pourcentages élevés de fortes allergies au PmKo s'observent au contraire chez les sujets primo-infectés mais indemnes de tuberculose, ou chez les anciens tuberculeux présumés guéris, ou chez les sujets atteints d'une tuberculose de longue durée contre laquelle ils opposent une résistance certaine. Ainsi, une forte allergie au PmKo semble compatible avec une évolution favorable de la maladie, alors qu'une hyperallergie tuberculinique accompagne généralement le développement de certaines formes de tuberculoses d'évolution spontanée grave. Dans ces dernières formes de la maladie, l'hyperallergie tuberculinique est le plus souvent associée à une faible allergie au PmKo, alors que dans les formes de tuberculoses à évolution favorable, les fortes allergies au PmKo sont généralement associées à des allergies tuberculiniques faibles.

On peut alors se demander si le développement de l'hypersensibilité au lipopolysaccharide PmKo n'est pas lié au mécanisme de la résistance à

l'infection. L'effet protecteur de cette hypersensibilité au PmKo pourrait s'exercer au moyen d'anticorps cellulaires plus ou moins complexes, et serait d'autant plus efficace qu'il ne serait pas contrebalancé par les effets nocifs de l'hyperallergie tuberculinique. Le fait que ce lipopolysaccharide soit le seul constituant connu, possédant comme le corps bacillaire tout entier, la capacité antigénique de déterminer la formation d'anticorps polysaccharidiques circulants ([5]), nous autorise à penser qu'il pourrait provoquer le développement des anticorps cellulaires responsables de la réaction intradermique au PmKo.

Deux faits nouveaux semblent acquis. Un fait d'intérêt spéculatif : la mise en évidence d'une hypersensibilité de type retardée à un constituant bactérien non protéinique, le lipopolysaccharide PmKo. Un fait d'intérêt pratique : la démonstration que cet antigène est capable, au même titre que la tuberculine, de déceler l'hypersensibilité spécifique développée par le bacille de Koch. *L'intensité de la réaction intradermique au lipopolysaccharide, comparée à celle de la réaction tuberculinique, semble de nature à nous renseigner sur la capacité de résistance de l'organisme.*

([1]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1757.
([2]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 511; *Amer. Rev. Tuberc.*, 3, 1947, p. 203.
([3]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1477.
([4]) Sidney Raffel, *Experientia*, VI, **11**, 1950, p. 410.
([5]) N. Choucroun, *Amer. Rev. Tuberc.*, 3, 1947, p. 203.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du substrat azoté sur la sporulation par pénurie de fer de* Bacillus megaterium. Note (*) de Mlle **Marguerite-Marie Lecadet** et M. **Norbert Grelet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La sporulation par pénurie de fer de *Bacillus megaterium* se produit lorsque le substrat azoté est le nitrate et non lorsque c'est le sulfate d'ammonium, l'alanine ou le glutamate. On en conclut que le fer est nécessaire à l'assimilation de l'azote nitrique et que la pénurie de fer se traduit par une pénurie de l'aliment azoté déclanchant le mécanisme de la sporogénèse.

La sporulation de *Bacillus megaterium* se produit lorsque la croissance est limitée par la pénurie de l'un parmi les constituants suivants du milieu synthétique : glucose, nitrate, sulfate, phosphate, fer ou zinc ([1]), ([2]).

Le problème se pose de savoir si, parmi des conditions si variées de sporulation, il en est qui se ramènent l'une à l'autre. Nous nous sommes demandé en premier lieu si la pénurie de fer n'a pas pour effet de produire quelque autre déficience déclenchant plus directement le mécanisme de la sporogénèse.

On sait qu'un rôle a été attribué au fer dans la réduction du nitrate chez *E. coli* (3) et chez *Achromobacter fischeri* (4), et dans la réduction du nitrite ou de l'hyponitrite chez *Neurospora* (5).

Nous avons donc cherché si les effets de la pénurie de fer sur la souche MLA de *Bacillus megaterium* (Collection de l'Institut Pasteur, n° 52-20) sont les mêmes en présence de divers substrats azotés : NO_3K, 100 mM; $SO_4(NH_4)_2$, 20 mM; alanine, 100 mM; ou glutamate de potassium, 100 mM. Tous les constituants du milieu, sauf le fer, restent en excès au cours de la culture.

Le pH initial est de 5,8 avec le nitrate et le glutamate, de 7,0 avec le sulfate d'ammonium et l'alanine.

Pour éliminer une partie du fer apporté par les impuretés, on traite, d'une part, la solution de phosphate et de substrat azoté, d'autre part, la solution de glucose, par la 8-hydroxyquinoléine en solution chloroformique, selon la technique de Waring et Werkman (6).

Sauf les modifications indiquées, le milieu a la composition antérieurement établie (1).

Les sels métalliques [SO_4K_2, SO_4Mg, SO_4Mn, SO_4Zn, Cl_2Ca et, éventuellement $(SO_4)_3Fe_2$] sont ajoutés avant autoclavage, et le glucose, après autoclavage.

Le milieu est ensemencé légèrement avec une culture préalable sur nitrate, sans fer, prise avant le début de la sporogénèse.

Les cultures sont agitées à 30° C dans des flacons d'Erlenmeyer.

Les témoins contiennent 56.10^{-4} g de fer par litre.

Après 65 h, les densités optiques des témoins sont à peu près les mêmes, quel que soit le substrat azoté; mais les densités optiques des cultures carencées en fer sont seulement :

de 12 % du témoin, en présence de nitrate;

de 30 % du témoin, en présence d'alanine;

de 50 % du témoin, en présence de glutamate.

C'est donc en présence de nitrate que la limitation de croissance par la carence en fer est le plus sévère. C'est aussi en présence de nitrate qu'on observe la sporulation par pénurie de fer, et non en présence d'alanine ou de glutamate : pourtant dans tous les cas, le pH est resté supérieur à 5,0, c'est-à-dire à un niveau qui permet la sporulation.

Pour confirmer et préciser ces résultats, nous avons alors cherché à réduire la durée de l'expérience.

Au lieu d'ensemencer légèrement les différents milieux avec la culture préalable carencée en fer, nous remettons en suspension les bacilles lavés de cette culture de façon à avoir, dès le départ, une densité optique mesurable et à limiter la croissance à quelques divisions (*voir* tableau).

Après 22 h d'incubation on constate que la pénurie de fer limite la

croissance avec tous les substrats azotés, mais n'entraîne la sporulation qu'en présence de nitrate.

Il convient toutefois de faire une réserve pour le cas du sulfate d'ammonium, car l'acidification à pH 4,3 peut suffire à arrêter la croissance avant le début de la sporulation.

Influence de la pénurie de fer sur les bactéries MLA en présence de divers substrats azotés, après 22 h *d'incubation.*

	d. o.		pH			
	initiale.	22 h.	initial.	22 h.	Sp.	Th R.
NO_3K + Fe	0,05	0,40	5,8	5,5	0	0
NO_3K	0,05	0,18	5,8	6,1	+	+
$SO_4(NH_3)_2$ + Fe	0,05	0,24	7,0	4,3	0	0
$SO_4(NH_4)_2$	0,05	0,18	7,0	4,3	0	0
Alanine + Fe	0,05	0,38	7,0	5,2	0	0
Alanine	0,05	0,24	7,0	5,1	0	0
Glutamate + Fe	0,05	0,44	5,8	5,5	0	0
Glutamate	0,05	0,36	5,8	5,5	0	0

Les bacilles d'une culture préalable sur $SO_4(NH_4)_2$, sans fer, en phase exponentielle, sont centrifugés, lavés, remis en suspension dans les milieux de culture avec les différents substrats azotés, avec ou sans fer.

d. o., densité optique d'une dilution au 1/20e dans un tube de diamètre 18 mm, au spectrophotomètre, à 650 mμ.

Sp, spores visibles à l'examen microscopique.

Th R, thermorésistance, germes viables après chauffage à 80°, 30 mn.

Avec l'alanine et surtout le glutamate, la croissance, en l'absence de fer, se poursuit plus longtemps qu'avec le nitrate et le palier de croissance s'établit plus haut.

Ces faits suggèrent que la pénurie de fer exerce en premier lieu ses effets sur les systèmes enzymatiques permettant l'assimilation de l'azote nitrique, et que la sporulation par pénurie de fer se ramène à une sporulation par pénurie de l'aliment azoté.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) N. Grelet, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 430.

(2) N. Grelet, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 66.

(3) S. Taniguchi, R. Sato et F. Egami, in *Inorganic nitrogen metabolism* (W. D. Mac Elroy and B. Glass. éd., 87, John Hopkins Press Baltimore), 1955, p. 87.

(4) J. C. Sadana et W. D. Mac Elroy, *Arch. Biochem. Biophys.*, 67, 1957, p. 16.

(5) A. Medina et D. J. D. Nicholas, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 138.

(6) W. S. Waring et C. H. Werkman, *Arch. Biochem.*, 1, 1942, p. 303.

(*Service des Fermentations, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence dans l'urine d'un nouveau minéralocorticostéroïde.* Note de M. **Jorge Pasqualini**, transmise par M. Léon Binet.

Les corticostéroïdes conjugués urinaires ont été soumis à différentes hydrolyses, après fractionnement chromatographique sur alumine. La fraction aldostérone a été étudiée dans quatre systèmes chromatographiques. Un stéroïde ayant un fort effet de rétention sodique a été détecté, son R_f est identique à celui de l'aldostérone dans les deux premiers systèmes et il est différent dans les deux derniers.

Mode opératoire. — La méthode, qui est la plus utilisée pour le dosage de l'aldostérone urinaire, est celle de Neher et Wettstein [1]. Les urines sont amenées à pH 1 et sont extraites 24 h plus tard. L'extrait est soumis à deux chromatographies successives sur papier. La première dans le système $CHCl_3$/formamide et la deuxième dans le système toluène-acétate d'éthyl/méthanol-H_2O. L'aldostérone est appréciée par la coloration au bleu de tétrazolium et par la fluorescence à la lampe de Wood.

Nous avons mesuré l'aldostérone par ce procédé dans les urines d'un malade atteint d'hyperaldostéronisme primaire et dans les urines de sujets ayant reçu une forte stimulation par l'hormone corticotrope (ACTH). Au lieu d'extraire l'aldostérone à pH 1, nous avons appliqué la méthode d'extraction éther-alcool 3/1 $_v/^v$ [2] et de fractionnement chromatographique [3].

Les fractions sulfoconjuguées et glucuroconjuguées ont été soumises à des hydrolyses spécifiques : par la sulfatase purifiée, par le mélange dioxane-trichloracétique [4], par l'hydrolyse à pH 1 et par la β-glucuronidase purifiée.

L'aldostérone a été mesurée dans les différents extraits obtenus. Nous avons constaté, que la totalité trouvée était 4 ou 5 fois supérieure à ce qu'on obtient par extraction directe à pH 1. Le tableau I montre la distribution dans les différentes fractions.

		Esters-Sulfates		Glucuronosides	
	Libres (μg ‰).	Sulfatase (μg ‰).	Dioxane-CCl_3CO_2H (μg ‰).	pH 1 (μg ‰).	β-glucuronidase (μg ‰).
Hyperaldostéronisme primaire........	1	0	7	7	25
Après 40 × 2 UI d'A. C. T. H-Zn	7	0	6	–	35

Nous nous sommes demandé si la totalité de ce stéroïde, ainsi mesurée, était bien constituée par l'aldostérone. La « fraction aldostérone » du second chromatogramme a été chromatographiée à nouveau dans le système isooctane/butanol tertiaire-H_2O et nous avons constaté que la fraction libérée par le dioxane-trichloracétique d'une part et par la β-glucuronidase, d'autre part, était moins polaire que l'aldostérone $R_{t\,ald.} = 1,85$. L'éluat a été soumis à une acétylation et nous avons procédé à la chromatographie de l'acétate dans le système cyclo-hexane-benzène/formamide.

En utilisant comme témoin le 18.21-diacétate d'aldostérone, nous nous sommes aperçu que l'acétate de ce stéroïde était plus polaire, avec un $R_{t\,(\text{ald.})\,18\text{-}21\,\text{diacét te}} = 0,47$.

Les caractéristiques physicochimiques sont les suivantes : Réaction au bleu de tétrazolium +, absorption à 240 mμ +, fluorescence jaune dans la lampe de Wood par traitement par la soude. Il s'agit donc d'un stéroïde, probablement α-cétolique, possédant le groupe Δ_4.3-cétonique. Son spectre dans l'ultraviolet présente un maximum entre 234 et 238 mμ.

Nous avons constaté ([5]) que ce stéroïde possède un fort effet de rétention du sodium, chez le Rat surrénalectomisé, en utilisant la méthode de Venning. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

Activité minéralocorticostéroïde d'un stéroïde
(Aldostérone like A. L.).

Essai biologique fait sur le Rat.

Lots.	N° des Rats.	Excrétion du Na par 6 h (mg °/₀₀).	Excrétion du K par 6 h (mg °/₀₀).	Rapport $\frac{Na}{K}$.
Témoins	7	5,3	6,4	0,83
Avec 0,5 μg D. O. C.	7	2	6,4	0,31
» 2 μg D. O. C.	7	2,3	7,7	0,29
» 0,05 μg A. L.	8	2,6	7,6	0,34
» 0,5 μg A. L.	7	0,87	5	0,17

Tous les animaux ont reçu 3,5 mg de ClNa dans 2,5 μl d'eau.

Expérience faite le 3e jour après la surrénalectomie.

([1]) R. Neher et A. Wettstein, *J. Clin. Invest.*, 35, 1956, p. 800.

([2]) R. W. H. Edwards, A. E. Kellie et A. P. Wade, *Memoirs Soc. Endoc. London*, 2, 1953, p. 53.

([3]) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *Acta Endocrinologica*, 24, 1957, p. 233.

([4]) S. L. Cohen et I. B. Onesson, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 245.

([5]) En collaboration avec Mlle Vandel.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de l'addition d'adénosinetriphosphate sur le métabolisme* in vitro *du phosphore dans les mitochondries de l'épithélioma de Guérin.* Note (*) de Mme **Yvonne Khouvine**, MM. **David Szafarz**, **Yoshitaka Matsuoka** et **Kunio Yagi**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'ATP ajouté au milieu d'incubation des mitochondries, est hydrolysé en ADP et orthophosphate, ce qui augmente la pénétration de l'orthophosphate dans les mitochondries. En revanche, l'incorporation de ^{32}P dans l'ARN est diminuée par suite de la dilution de l'orthophosphate-^{32}P. A l'extérieur et à l'intérieur des mitochondries, l'ATP joue un rôle différent.

Nous avons observé (1) que l'incorporation *in vitro* de ^{32}P dans l'acide ribonucléique (ARN) des mitochondries de l'épithélioma de Guérin (épithélioma atypique du Rat), est plus élevée lorsque les particules respirent dans un milieu contenant du succinate que lorsqu'elles glycolysent.

Nous savons, d'autre part (2), que le 2,4-dinitrophénol inhibe cette incorporation. Étant donné le rôle de cet inhibiteur dans le découplage des phosphorylations oxydatives et les résultats fournis par la comparaison des sources d'énergie, nous avons étudié le rôle de l'adénosinetriphosphate (ATP) dans l'incorporation de ^{32}P dans l'ARN. Le tableau I montre que l'addition d'ATP au milieu de respiration diminue la radioactivité spécifique du P de l'ARN des mitochondries. La diminution étant grande, nous avons cherché à connaître le mécanisme de cette action.

TABLEAU I.

Effet de l'ATP sur l'incorporation de ^{32}P dans l'ARN.

	Témoin.	+ ATP.
Concentration molaire dans le milieu :		
P minéral	$1,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
ATP	–	$0,8.10^{-3}$
Radioactivité spécifique du P de l'ARN (coups/mn/μg P)	$10,2.10^{2}$	$5,1.10^{2}$
Teneur en P de l'ARN (μg par mg de mitochondries)	3,8	4,0

On sait, par les résultats que nous avons déjà obtenus (3) et par ceux de Werkheiser et Bartley (4), que l'ATP non marqué, ajouté au milieu, n'agit vraisemblablement pas par dilution de l'ATP, marqué par ^{32}P, produit par les phosphorylations oxydatives.

Nous avons montré (5) que l'ATP est transformé par les mitochondries de l'épithélioma en inosine, par une adénosine-désaminase très spécifique. La libération du phosphate de l'ATP est donc possible, ce qui diluerait le phosphate marqué. Pour mettre en évidence cette dilution, nous avons incubé des mitochondries en absence et en présence d'ATP. Nous avons ensuite étudié le phosphate minéral acidosoluble. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Si l'on augmente la concentration extérieure de l'orthophosphate, la radioactivité spécifique du P minéral acidosoluble diminue, ce qui s'explique par la dilution du ^{32}P. Si l'on ajoute en même temps de l'ADP à une concentration égale à l'augmentation en orthophosphate, la pénétration de cet orthophosphate dans les mitochondries reste la même. Enfin, si au lieu d'ADP + P, on ajoute une quantité équimoléculaire d'ATP, tout se passe comme si l'ATP était hydrolysé en ADP + P. La dilution produite par le P ainsi libéré est la même que celle obtenue par l'addition d'orthophosphate. Il s'ensuit que l'incorporation de phosphate dans les mitochondries est également la même. (Cet effet de dilution

comprend probablement aussi l'échange de ^{32}P entre l'orthophosphate et les nucléotides) [6].

Il apparaît donc que l'ATP ajouté au milieu d'incubation agit sur la pénétration de l'orthophosphate parce qu'il est probablement hydrolysé par une ATPase, comme l'ont montré Potter et Liebl [7] et Ruffo [8]. Le phosphate libéré dilue la radioactivité du phosphate du milieu, ce qui explique les diminutions de la radioactivité totale incorporée et de la radioactivité spécifique du phosphate minéral acidosoluble.

TABLEAU II.

Effet de l'ATP sur le phosphate minéral acidosoluble.

Concentration molaire dans le milieu :				
P minéral	$1,0.10^{-3}$	$1,8.10^{-3}$	$1,8.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
ADP	–	–	$0,8.10^{-3}$	–
ATP	–	–	–	$0,8.10^{-3}$
Radioactivité totale du milieu	$15,1.10^{6}$	$15,1.10^{6}$	$15,1.10^{6}$	$15,1.10^{6}$
Radioactivité totale incorporée par mg de mitochondries	$5,2.10^{5}$	$4,1.10^{5}$	$4,1.10^{5}$	$4,1.10^{5}$
Radioactivité spécif. du P minéral acidosoluble	$8,9.10^{4}$	$5,9.10^{4}$	$6,0.10^{4}$	$5,6.10^{4}$
Teneur en P minéral acidosoluble (μg par mg de mitochondries)	1,6	2,2	2,2	2,2

Il restait encore à vérifier que la quantité de phosphate qui pénètre dans les mitochondries dépend de la concentration en phosphate du milieu. Pour cela, nous avons incubé des mitochondries dans un milieu contenant, pour une radioactivité totale constante, des quantités croissantes d'orthophosphate. Nous avons constaté qu'il existe une relation linéaire entre la concentration de l'orthophosphate dans le milieu et la quantité qui pénètre dans les mitochondries, pendant une incubation de 30 mn. Ainsi se trouve bien établi l'effet de l'addition d'ATP.

Si nous comparons maintenant la radioactivité spécifique du P de l'ARN (tableau I) à celle du P minéral acidosoluble ($11,8.10^{4}$ coups/mn/μg P pour le témoin et $9,2.10^{4}$ coups/mn/μg P pour les mitochondries incubées en présence d'ATP), nous voyons que la dilution de la radioactivité du P minéral explique, du moins en partie, la diminution de la radioactivité spécifique de l'ARN.

Conclusion. — L'ATP ajouté au milieu de respiration est rapidement hydrolysé en ADP et en phosphate. Ainsi, la concentration du phosphate augmente et sa radioactivité spécifique diminue, ce qui explique que la pénétration du phosphate dans les mitochondries augmente et que la radioactivité spécifique du P de l'ARN diminue. Mais l'ATP, à l'intérieur des mitochondries, doit avoir un rôle bien différent, étant donné l'effet du dinitrophénol [2], [9].

L'hydrolyse de l'ATP étant probablement due à l'existence d'une ATPase très active, nous avons commencé l'étude des propriétés de cette enzyme, qu'on peut extraire des mitochondries de l'épithélioma de Guérin.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) K. Yagi et Y. Khouvine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 477.
(2) Y. Khouvine et M. Mortreuil, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1534.
(3) D. Szafarz, L. Wyssmann et Y. Khouvine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1233.
(4) W. C. Werkheiser et W. Bartley, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 79.
(5) K. Yagi et Y. Khouvine, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1375.
(6) K. Yagi, Y. Matsuoka et Y. Khouvine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1243.
(7) V. R. Potter et G. J. Liebl, *Cancer Res.*, 5, 1945, p. 18.
(8) A. Ruffo, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, Suppl. II, 1957, p. 17.
(9) D. Szafarz et Y. Matsuoka, Communic. *IVe Congrès de Biochimie*, no 6-29, Vienne, 1958.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris.*)

ÉCONOMIE RURALE. — *Méthode améliorée d'étude quantitative de la pectinolyse microbienne dans le sol.* Note (*) de MM. **Paul Kaiser** et **André-Romain Prévot**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La fonction pectinolytique du sol est assumée par les microorganismes les plus divers (Champignons, Actinomycètes, Bactéries) possédant des types respiratoires variés. Les enzymes responsables sont de trois types : protopectinase, polygalacturonidase, pectine-méthylestérase. Il est donc nécessaire, pour mesurer cette fonction du sol, de dénombrer les germes aérobies et anaérobies, eu égard à ces trois enzymes.

1. Protopectinase. — Certains microorganismes sont capables d'attaquer directement la protopectine. Cette attaque se mesure par le ramollissement de fragments de végétaux tels que carotte, pomme de terre, lin, etc. (1), (2).

Milieu amélioré. — Chaque tube contient un petit cube de carotte immergé dans 6 ml de la solution suivante : 1° pour aérobiose : extrait de terre, 700 ml; eau de rivière, 300 ml pour 1 l de milieu; 2° pour anaérobiose : bouillon de pomme de terre, 500 ml; eau de rivière, 500 ml; extrait de levure (6), 5 g pour 1 l de milieu. Stérilisation : 10 mn à 120° C à l'autoclave. On ensemence 0,5 ml des suspensions-dilutions 10^{-1} à 10^{-7} d'un sol, à raison de cinq tubes par dilution. Les tubes pour les anaérobies sont étirés, scellés sous vide et incubés à 30° C; les aérobies à 26° C. Les résultats sont calculés par les tables de Mc Crady. Il faut noter que ces germes sécrètent souvent une polygalacturonidase.

2. Polygalacturonidase. — La dépolymérisation causée par cette

enzyme provoque une forte baisse de viscosité ou la liquéfaction d'un gel de pectine. Pour les aérobies les milieux sur plaques du type Wieringa [3], [4] conviennent le mieux.

Milieu de Wieringa modifié (W 3). — *a.* Plaque de gélose au chlorure de calcium; pour 1 l : gélose, 15 g; Cl_2Ca, 5 g; extrait de terre, 700 ml; eau de rivière, 300 ml, le tout réparti à raison de 20 ml par tube, stérilisé 20 mn à 120° C. *b.* Plaque de pectine, pour 1 l : pectine de pomme [7], 18 g; $SO_4(NH_4)_2$, 1 g; PO_4K_2H, 1 g; eau de source, 600 ml; eau distillée, 200 ml; bouillon de pomme de terre, 150 ml; bouillon de carotte, 50 ml; lessive de soude au 1/10e, 6 ml. Préparation : la pectine mise à part dans un récipient est mouillée avec 35 ml d'alcool à 96°. On verse alors le litre de solution chauffé à 80° C d'un seul trait sur la pectine qui se dissout presque instantanément. Répartition à raison de 10 ml par tube; stérilisation en portant l'autoclave momentanément à 120° C. Le pH après stérilisation est de 7. Les tubes de pectine liquide sont ensemencés avec 1 ml de suspension-dilution de terre et coulés sur la couche de gélose solidifiée. La pectine se gélifie 1 h après. Les pectinolytiques y creusent un godet en trois à cinq jours. La moyenne des godets par dilution donne le nombre de germes pectinolytiques.

Pour les germes anaérobies et microaérophiles (type *Clostridium polymyxa*) le milieu suivant a été réalisé (Vr). Pour 1 l : pectine de pomme [7], 13 g; extrait de levure, 5 g; bouillon de pomme de terre, 1000 ml. Préparation et stérilisation comme plus haut. Répartition : 6 ml par tube de 14 mm. Le milieu ainsi préparé est à pH 5. Au moment de l'emploi, on neutralise à chaud (80°) chaque tube par 0,1 ml de lessive de soude stérile au 1/20°. Les tubes sont ensemencés à 45° C par des dilutions de terre, étirés et scellés sous vide. La pectinolyse se traduit par une liquéfaction du gel. Ce milieu s'aérant très mal ne peut pas être employé pour les aérobies.

3. Pectine-méthylestérase. — La déméthylation d'une pectine se traduit par une production d'acidité. Celle-ci ne peut être mise en évidence qu'indirectement [2], [5]. On ensemence avec des dilutions de terre les milieux suivants :

1° pour aérobiose, pour 1 l : pectine de pomme [8], 7 g; extrait de terre, 800 ml; eau de rivière, 200 ml.

2° pour anaérobiose : pectine de pomme [8], 7 g; extrait de levure, 5 g; bouillon de pomme de terre, 1000 ml. Préparation, répartition, stérilisation, neutralisation comme plus haut. Après 10 à 15 jours d'incubation, on mélange 1 ml de liquide de culture à 7 ml de substrat de Smith [5]. Les tubes positifs virent du bleu au jaune avant 24 h. Les tables de Mc Crady indiquent le nombre de germes actifs.

Conclusions. — La numération des germes pectinolytiques d'un sol ne pouvait se faire jusqu'ici qu'en aérobiose, et ne donnait par conséquent

qu'une mesure incomplète de la fonction pectinolytique considérée comme l'une des grandes fonctions microbiologiques du sol. L'extension des méthodes classiques aux anaérobies grâce à des milieux modifiés permet désormais de dénombrer la totalité des germes pectinolytiques en ajoutant au nombre total d'aérobies, le nombre total d'anaérobies possédant un ou plusieurs des enzymes de la pectinolyse.

Ces méthodes pourront être jointes avantageusement aux autres méthodes de mesure des fonctions microbiologiques d'un sol donné. Elles pourront être de plus utilisées pour deux buts pratiques :

1° La connaissance de la valeur d'une terre ou d'une eau en vue du rouissage naturel;

2° L'évaluation du nombre d'espèces phytopathogènes du genre *Erwinia* dans un sol donné.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) V. A. Lambina, *Mikrobiologuija*, 26, 1957, p. 66.

(2) R. Saissac, J. M. Brugière et M. Raynaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 356.

(3) K. T. Wieringa, *Congrès Microb. Copenhagen*, 1947.

(4) G. E. Jones, *J. appl. bact.*, 19, 1956, p. 231.

(5) W. K. Smith, *J. gen. microbiol.*, 18, 1958, p. 33.

(6) Difco.

(7) Unipectine ruban rouge.

(8) Unipectine ruban brun.

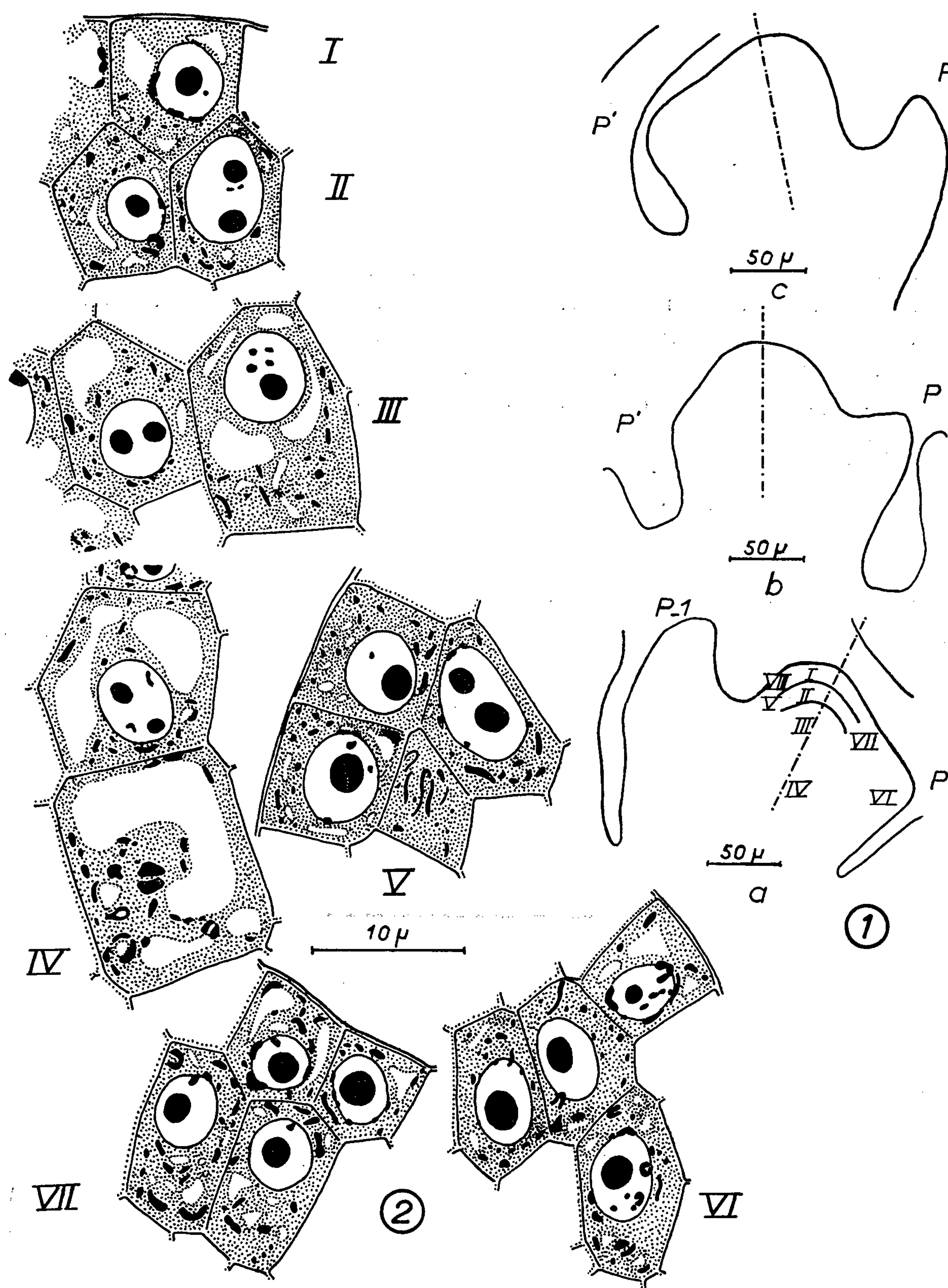
La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

(*Comptes rendus* du 28 juillet 1958.)

Note présentée le 21 juillet 1958, de M. *Pierre Vescovi*, Évolution du point végétatif du *Lathyrus aphaca* L. au cours d'un plastochrome :

Page 499, la figure 2, IV, comporte dans une vacuole, à droite de la cellule supérieure, une tache noire qui ne figure pas dans le dessin original. Cette figure doit être remplacée par celle ci-dessous :



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 OCTOBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce que M. **Pierre Lejay**, revenant de l'Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques, est mort subitement sur le paquebot *Flandre*, dans la nuit du 10 au 11 octobre 1958. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la nomenclature des particules.* Note de M. Louis de Broglie.

S'inspirant des nomenclatures récemment proposées par M. Vigier et ses collaborateurs, l'auteur propose une nouvelle nomenclature où sont introduites les idées essentielles de la théorie de la « fusion ».

Dans des notes récentes [1], MM. Vigier, Hillion et Lochak ont proposé une très intéressante nomenclature nouvelle des particules où l'état interne de la particule est caractérisé à l'aide de trois nombres quantiques. Depuis, M. Vigier m'a aimablement communiqué une nouvelle forme de nomenclature où l'état interne de la particule est caractérisé par quatre nombres quantiques. En m'appuyant sur cette nouvelle classification, j'ai cherché à y introduire les idées qui m'avaient guidé autrefois dans l'élaboration d'une théorie générale des particules à spin [2] par une méthode dite « méthode de fusion ». Dans cette théorie, on admet que toute particule de spin différant de 1/2 (en unité $\hbar$) est formée par une sorte de fusion de plusieurs unités de spin 1/2. Dans mes exposés antérieurs, je nommais ces unités « corpuscules élémentaires » : il est peut-être plus prudent de les appeler simplement « unités de spin ».

Je vais donner maintenant quelques définitions, les unes déjà adoptées par M. Vigier, les autres que j'introduis en accord avec la théorie de la fusion.

Chaque particule est définie par quatre nombres quantiques m_1^+, m_1^-, m_2^+, m_2^- suivant le schéma envisagé par M. Vigier et ses collaborateurs. La charge électrique Q de la particule est définie par la formule

$$Q = m_1^+ + m_1^- + m_2^+ + m_2^-. \tag{1}$$

L'hypercharge (que je préférerais nommer « déséquilibre ») U est donnée par

$$U = m_1^+ - m_1^- + m_2^+ - m_2^- = (m_1^+ - m_2^+) - (m_1^- + m_2^-). \tag{2}$$

Le passage d'une particule à l'antiparticule correspondante résulte de la transposition

$$m_1^+,\ m_1^-,\ m_2^+,\ m_2^- \to -m_1^-,\ -m_1^+,\ -m_2^-,\ -m_2^+. \tag{3}$$

Le nombre des unités de spin pour le spin interne (ou giration) s_z est désigné par n. Nous admettons que le nombre des unités de spin pour l'isospin (ou balourd) t_z a, pour chaque particule, la même valeur n que pour le spin. Nous posons le nombre baryonique $\underline{\mathfrak{N}}$ égal à $n - 2$ pour les particules et $2 - n$ pour les antiparticules. De même, nous posons le nombre leptonique $\underline{\mathfrak{N}'}$ égal à $n - 2$ pour les leptons et à $2 - n$ pour les antileptons.

Par définition, U change de signe pour la transposition (3). Ceci ne résulte pas de la définition (2), ce qui pourrait être considéré comme un défaut de cette définition

Le symbole o ou « zéro vrai » signifie « absence d'unité de spin ».

Le symbole $\underset{+}{o}$ signifie « combinaison symétrique de deux unités de spin du type $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ » : il correspond à la composante centrale d'un doublet.

Le symbole $\underline{o}$ signifie « combinaison antisymétrique de deux unités de spin du type $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ » : il correspond à la composante unique d'un singulet.

Ces définitions admises, voici la classification que nous proposons à titre d'essai (Tableaux A et B).

Voici maintenant quelques commentaires sur ces tableaux.

Dans le tableau A, les huit types de baryons et les huit antibaryons correspondants épuisent toutes les possibilités de ce type de schéma. Il n'en est pas de même pour les leptons et les antileptons : il se pourrait que chaque lepton et chaque antilepton correspondent à deux schémas différents.

Dans le tableau des Baryons, il y a des $\underline{o}$ dans l'une des deux premières colonnes et dans l'une des deux dernières colonnes : ceci signifie qu'il y a pour ces colonnes des combinaisons antisymétriques d'unités de spin. Pour les Bosons, il y a des $\underset{+}{o}$ et des $\underline{o}$ sur les lignes de séparation entre certaines colonnes : cela signifie que, pour deux colonnes adjacentes, il y a des unités de spin en combinaison symétrique ou antisymétrique.

On remarquera que, pour les Bosons, le passage particule → antiparticule ne fait apparaître aucune particule nouvelle : il transforme seulement une particule du tableau B en une autre qui y figure déjà. Il n'y a donc pas

A. *Fermions-Isofermions.*

		m_1^+.	m_1^-.	m_2^+.	m_2^-.	s_z.	t_z.	Q.	U.	N.	N'.	n.
Leptons	e^-	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	–	–	-1	1
	ν^0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	–	–	-1	1
	$\bar{\nu}^0$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	–	–	-1	1
	μ^-	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	–	–	-1	1
Baryons	p^+	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	–	3
	n^0	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	1	–	3
	$\bar{\Xi}^0$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1	1	–	3
	Ξ^0	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	1	–	3
	Σ^+	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	1	–	3
	Σ^0	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	1	–	3
	$\Lambda^0 = \underline{\Sigma}^0$	$\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	1	–	3
	Σ^-	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\underline{0}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	1	–	3

B. *Bosons-Isobosons.*

		m_1^+.	m_1^-.	m_2^+.	m_2^-.	s_z.	t_z.	Q.	U.	N.	n.
Photons	Photon scalaire (?).	$\underline{0}$		$\underline{0}$		0	0	0	0	0	2
	» gauche	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	0	0	0	2
	» longitudinal	$\underset{+}{0}$		$\underset{+}{0}$		0	0	0	0	0	2
	» droit.......	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	1	0	0	0	2
Mésons	Π^+	$\underline{0}$		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	1	0	0	2
	Π^0	$\underline{0}$		$\underset{+}{0}$		0	0	0	0	0	2
	Π^-	$\underline{0}$		$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	-1	0	0	2
	K^+	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	1	1	0	2
	K^0	$\underset{+}{0}$		$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	1	0	2
	$\bar{K}^0$	$\underset{+}{0}$		$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	-1	0	2
	K^-	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	0	-1	-1	0	2

d'antibosons distincts des bosons alors qu'il y a des antifermions distincts des fermions. Nous remarquerons que Σ^0 et $\bar{\Sigma}^0$ ont des antiparticules distinctes. Σ^0 n'est pas l'antiparticule de $\bar{\Sigma}^0$: si Λ^0 coïncide avec $\bar{\Sigma}^0$ comme nous le supposons, Λ^0 a une antiparticule qui n'est pas Σ^0.

Dans notre tableau des Mésons, les mésons K ne se déduisent pas des mésons Π par simple permutation des deux dernières colonnes avec les deux premières, car pour les mésons Π les unités de spin des deux premières colonnes forment une combinaison antisymétrique o alors que pour les mésons K les unités de spin des deux dernières colonnes restent distinctes et ne se combinent pas. Ce serait là la raison pour laquelle il y aurait 2 mésons K neutres, K^0 et $\bar{K}^0$, distincts alors qu'il ne paraît y avoir qu'un seul méson Π neutre, Π^0.

Nous avons défini le nombre baryonique $\mathcal{N}$ et le nombre leptonique $\mathcal{N}'$ en fonction du nombre n des unités de spin comme égaux à $n-2$ pour les particules et à $2-n$ pour les antiparticules. Ceci donne à ces nombres une signification physique alors qu'ils n'en avaient aucune dans toutes les tentatives précédentes. De ces définitions de $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}'$, on tire aisément la conclusion suivante : « le nombre total des unités de spin, s'il ne reste pas constant au cours d'une transformation, ne peut varier que par un multiple de 2 en plus ou en moins, ce qui signifie physiquement que les unités de spin ne peuvent, apparaître ou disparaître que par paires ». La conservation de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$, entraîne l'énoncé précédent, mais l'inverse n'est pas vrai : si l'on admet comme principe l'énoncé précédent, on ne peut pas en déduire la conservation de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$. Pour pouvoir déduire les conservations séparées de $\mathcal{N}$ et de $\mathcal{N}'$ de l'énoncé ci-dessus pris comme principe, il faudrait probablement pouvoir en plus préciser comment s'effectue, lors des interactions, le regroupement des unités de spin. Quoi qu'il en soit, l'idée de relier les nombres $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}'$ au nombre des unités de spin paraît être une idée intéressante.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 394, 564, 710 et 896.
(2) *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, 2e éd., 1954.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Le phénomène ergodique et les trajectoires sur le tore.* Note (*) de M. Arnaud Denjoy.

Conditions élémentaires de réalisation du phénomène ergodique dans les intégrales des équations du premier ordre. Cas de l'équation périodique par rapport à la fonction et à la variable. Étude de l'écart entre l'intégrale et la fonction linéaire équivalente comme infiniment grand.

1. Le phénomène ergodique se manifeste dans les intégrales ou trajectoires de l'équation

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = A(\varphi, \theta) \tag{1}$$

sous des conditions d'autant plus intéressantes pour la Mécanique analytique qu'elles sont plus générales et avec des conséquences mieux établies.

1° Nous supposons la fonction $A(\varphi, \theta)$ *définie et continue* dans tout le plan P des (φ, θ) ; en outre, telle que *par tout point* (φ_0, θ_0) de P il passe *une trajectoire et une seule* $T'(\varphi_0, \theta_0)$ d'équation

$$\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi), \tag{2}$$

φ variant de $-\infty$ à $+\infty$. Cette hypothèse sera vérifiée si $A(\varphi, \theta)$ satisfait dans tout champ fini à la condition de Lipschitz. Mais on pourrait concevoir que celle-ci fût seulement justifiée autour des points étrangers à un ensemble fermé non dense de trajectoires, dont aucune ne bifurquerait pour des raisons spéciales (AM, II, p. 900) [1].

Par hypothèse : $\theta_0 = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0)$. Si $\theta'_0 = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi'_0)$, l'intégrale (2) est identique à $\theta = f(\varphi'_0, \theta'_0, \varphi)$; ainsi $\theta_0 = f(\varphi, \theta, \varphi_0)$.

2° Nous supposons que, φ_0 et θ_0 étant quelconques, $|\theta - \theta_0|$ *est borné avec* $|\varphi - \varphi_0|$; donc $|\theta - \theta_0| \leqq \mu(s)$ fini, si $|\varphi - \varphi_0| < s$. Pour $|\varphi - \varphi_0| = s$, soient $u(s)$ et $v(s)$ le minimum et le maximum de $\theta - \theta_0$, puis $w(s) = v(s) - u(s)$ l'oscillation de $\theta - \theta_0$.

n étant un entier quelconque, posons $\varphi_n = \varphi_0 + ns$, $\theta_n = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_n)$; $\theta_n = f(\varphi_m, \theta_m, \varphi_n)$, quel que soit m, particulièrement pour $m = n \pm 1$. Donc

$$\frac{u(s)}{s} \leqq \frac{\theta_n - \theta_0}{\varphi_n - \varphi_n} \leqq \frac{v(s)}{s}. \tag{3}$$

Si $\varphi = \varphi_n + \sigma$, avec $0 < \sigma < s$: $|\theta - \theta_n| < \mu(s)$.

Donc, $(\theta - \theta_0)/(\varphi - \varphi_0)$ a ses limites d'indétermination pour $|\varphi - \varphi_0|$ infini, situées sur le segment $[u(s)/s, v(s)/s]$, quel que soit s. Dès lors :

S'il existe une suite de nombres s pour lesquels $w(s)/s$ tend vers zéro, $(\theta - \theta_0)/(\varphi - \varphi_0)$ tend vers une limite α quand $|\varphi - \varphi_0|$ croît indéfiniment. Et, *quel que soit s : $u(s)/s \leqq \alpha \leqq v(s)/s$.*

En outre, les bornes $u(s)$, $v(s)$ pouvant, pour s donné quelconque, être indéfiniment approchées, *$u(s)/s$ et $v(s)/s$ tendent vers α et $w(s)/s$ tend vers zéro*, quelle que soit la façon dont s croît indéfiniment.

2. Passons au cas de $A(\varphi, \theta)$ *doublement périodique*, les hypothèses sur l'unicité de l'intégrale passant par un point quelconque (φ_0, θ_0) et sur la continuité de A étant conservées. A est borné, $|A(\varphi, \theta)| < K$, indépendamment de φ et de θ. On reprendrait les notations de mes études antérieures (AM, II, p. 771-823 et NA, p. 575-585 avec *observations*, p. 68-69), en faisant les deux périodes égales à 2π. Pour alléger les notations nous les réduirons à l'unité. $A(\varphi + p, \theta + q) = A(\varphi, \theta)$, quels que soient φ, θ et les entiers p, q. La théorie générale s'applique, les entiers positifs formant la suite des valeurs de s (AM, II, p. 887). Nous conservons la représentation distincte des points $(\varphi + p, \theta + q)$, pour un même couple (φ, θ) dans le plan P, pour observer la variation de la fonction $\theta - \alpha\varphi$, $\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)$ étant une intégrale (2) quelconque.

Mais nous figurons en même temps tous les points congruents $(\varphi+p, \theta+q)$ par un point unique M du tore circulaire S où φ désigne la longitude, θ la latitude, les angles étant mesurés par des arcs de la circonférence de longueur (et non pas de rayon) égale à 1. Les trajectoires $T(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ d'équation $\theta=f(\varphi_0+p, \theta_0+q, \varphi)$ sont identiques sur S. Sur P les images $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ se déduisent de $T'(\varphi_0, \theta_0)$ par la translation $(\varphi, \varphi+p)$, $(\theta, \theta+q)$. Elles ne peuvent pas avoir de point commun sans coïncider. Mais alors $\alpha=q/p$ est rationnel. Ce cas n'offre aucune difficulté. Nous l'écartons et *supposons* α *irrationnel*. Les $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ sont toutes distinctes. Rappelons des résultats connus :

1° φ_0 étant fixe et θ_0 variable, $\gamma'_p(\varphi_0)$ et $\delta'_p(\varphi_0)$ désignant des minimums atteints :

$$-\gamma'_p(\varphi_0)\leqq f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0-p\alpha\leqq\delta'_p(\varphi_0), \tag{4}$$

avec

$$0\leqq\gamma'_p(\varphi_0), \qquad 0\leqq\delta'_p(\varphi_0), \qquad \gamma'_p(\varphi_0)+\delta'_p(\varphi_0)<1.$$

On en déduit en particulier l'existence d'au moins un nombre θ_0 tel que $f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0=p\alpha$, (d'où résulte la présence de cycles si α est rationnel). Évidemment $\gamma'_p(\varphi_0)$ et $\delta'_p(\varphi_0)$ ont la période 1 en φ_0. D'autre part,

$$|f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)-\theta_0-\alpha(\varphi-\varphi_0)|<K+1. \tag{5}$$

Appelons *hélice du tore* S une courbe d'équation $\theta-\theta_0=\beta(\varphi-\varphi_0)$, β indépendant de φ étant l'*inclinaison* de l'hélice : Toute trajectoire T sur S est une hélice d'inclinaison α, à un écart près borné en latitude.

2° Indépendamment de φ_0 et de θ_0, $f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+p)-\theta_0$ et αp sont compris entre les mêmes entiers consécutifs k_p et k_p+1.

Soit $C(\varphi_0)$ le méridien de S de longitude φ_0 et $D(\varphi_0)$ la droite $\varphi=\varphi_0$ de P. Si $J(\varphi_0)$ est, sur $C(\varphi_0)$, l'ensemble d'accumulation des points (φ_0, θ_n) pour $\theta_n=f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0+n)$ $(n\pm\infty)$, $J(\varphi_0)$ est soit identique à $C(\varphi_0)$, soit, dans le cas singulier de Poincaré, parfait totalement discontinu. Dans le premier cas, les images $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ dans P d'une même trajectoire T de S, forment un ensemble partout dense dans P. Car elles coupent tout segment $\theta_0\leqq\theta\leqq\theta_0+1$ de $D(\varphi)$ en un ensemble partout dense. Dans le second cas, la réunion $\mathcal{J}$ des $J(\varphi_0)$ est non dense sur S, et son image totale $\mathcal{J}'$ est non dense dans P. $\mathcal{J}$ est formé de trajectoires dont chacune est partout dense sur $\mathcal{J}$. Si $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ est sur $\mathcal{J}$, l'ensemble des $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ est partout dense sur $\mathcal{J}'$. Si M_0 sur S est dans le complémentaire $I=S-\mathcal{J}$ de $\mathcal{J}$, chaque trajectoire $T'(\varphi_0+p, \theta_0+q)$ est isolée des autres.

3. Considérons un second tore Σ dont nous allons mettre en correspondance les points μ avec les points M de S, en vertu des conditions suivantes :

1° μ est *fonction continue* de M. En outre les deux points restent constamment dans les *méridiens de même longitude*. La longitude sur Σ sera donc notée φ; $\Gamma(\varphi)$ correspondra à $C(\varphi)$; t sera la latitude. Enfin, M *et* μ *partent* simultanément *du point* (0,0), sur S et sur Σ respectivement.

Nous représentons également Σ sur le plan Π des φ, t. La correspondance (M, μ) se précisera en celle des points de P et de Π; t est fonction $l(\varphi, \theta)$ de θ et θ est fonction $g(\varphi, t)$ de t, pour chaque valeur de φ.

Si (φ, θ) dans P et (φ, t) dans Π sont homologues, il en sera de même des points $(\varphi - p, \theta + q)$ et $(\varphi - p, t + q)$. Cette condition, remplie d'elle-même si $\mathcal{J} \equiv S$, est nouvelle si $\mathcal{J} \not\equiv S$.

2° *La trajectoire* T(o, o) *de* S *et l'hélice* H(o, o), *soit* $t = \alpha\varphi$, *de* Σ *sont homologues*.

H(o, o) est partout dense sur Σ.

L'homologue sur Σ d'une trajectoire $T(\varphi_0, \theta_0)$ de S, si elle ne se confond pas avec H(o, o) elle-même, ne peut pas couper celle-ci. Ce sera donc une hélice $H(\varphi_0, \theta_0)$. Si $\omega = f(\varphi_0, \theta_0, o)$, $H(\varphi_0, \theta_0)$ est aussi $H(o, \omega)$. Si (o, ω) sur P et (o, τ) sur Π sont homologues $[\tau = l(o, \omega)$ et $\omega = g(o, \tau)]$, $H(\varphi, \theta)$ est $t = \tau + \alpha\varphi$, pour $\theta = f(o, \omega, \varphi)$, ou $\omega = f(\varphi, \theta, o)$.

Sur Π les images $H'(p, q)$ de H(o, o) sont les droites $t - q = \alpha(\varphi + p)$. Leur ensemble est aussi partout dense dans Π. Il en sera de même de l'ensemble des images $H'(\varphi_0 - p, \theta_0 + q)$ de toute trajectoire $T(\varphi_0, \theta_0)$ de S.

L'ordre mutuel des points de rencontre successifs, d'une part de T(o, o) avec un méridien quelconque $C(\varphi_0)$ et d'autre part de H(o, o) avec $\Gamma(\varphi_0)$ sont les mêmes (Poincaré). Dès lors $t = l(\varphi_0, \theta)$ est déterminé par la continuité de μ en M.

Si $\mathcal{J} \equiv S$, la trajectoire T(o, o) est elle aussi partout dense sur S; $g(\varphi, t)$ est donc déterminé et continu en t. Si $\mathcal{J} \not\equiv S$, et si $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ est dans I, donc sur un arc $i_n(\varphi_0)$ contigu à $J(\varphi_0)$, $T(\varphi_0, \theta_0)$ est non dense sur S. A la totalité de l'arc-segment $i_n(\varphi_0)$ il correspond sur $\Gamma(\varphi_0)$ un point unique $\lambda_n(\varphi_0)[\varphi_0, \chi_n(\varphi_0)]$. Les points $\lambda_n(\varphi_0)$ forment sur $\Gamma(\varphi_0)$ un ensemble partout dense $\eta(\varphi_0)$.

3 *b*. φ_0 étant déterminé, θ_0 variable et $\theta_i = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + i) = f(\varphi_0, \theta_{i-1}, \varphi_0 + 1)$, posons $\theta_1 - \theta_0 = k(\varphi_0, \theta_0)$; $k(\varphi_0, \theta_0)$ est continu et de période 1 en θ_0; θ_1 et θ_0 croissent solidairement d'une unité; $k(\varphi_0, \theta_0)$ a donc sa variation totale inférieure à 2, sur tout intervalle égal à 1. Remplaçons θ_0 par $g(\varphi_0, t_0)$. Dès lors $\theta_1 - \theta_0 = j(\varphi_0, t_0)$; j ayant en t_0 la période 1 est, comme g, indéterminé et discontinu en t_0 sur l'ensemble $\eta'(\varphi_0)$ de la droite $\Delta(\varphi_0)$ $(\varphi = \varphi_0)$ correspondant à l'ensemble $\eta(\varphi_0)$ de $\Gamma(\varphi_0)$; n étant entier positif, $\theta_n - \theta_0 = \sum_{0}^{n=1} j(\varphi_0, t_i)$, si $\theta_i = g(\varphi_0, t_i)$; $t_i = t_0 + \alpha i$. La dernière somme vaut donc (NA, II, p. 584) $n\int_0^1 j(\varphi_0, t)\,dt + 2\varepsilon(\varepsilon^2 < 1)$. On en conclut $\int_0^1 j(\varphi_0, t)\,dt = \alpha$. Et, si

$$\theta_p - \theta_0 = pk_p(\varphi_0, \theta_0) = pj_p(\varphi_0, t_0),$$

encore $\int_0^1 j_p(\varphi_0, t)\,dt = \alpha$, quels que soient φ_0 et p.

Posons $\theta_p - \theta_0 - p\alpha = \nu_p(\varphi_0,\ t_0)$; ν^+ désignant ν si $\nu > 0$ et 0 si $\nu < 0$; ν^- étant ν si $\nu \leqq 0$ et 0 si $\nu > 0$:

$$(6)\qquad \int_0^1 \nu^+(\varphi_0,\ t)\,dt = -\int_0^1 \nu^-(\varphi_0,\ t)\,dt = \left(\frac{1}{2}\right)\int_0^1 |\,\theta_p - \theta_0 - p\alpha\,|\,dt.$$

Si $\omega = f(\varphi_0,\ \theta,\ 0)$, d'où résulte $\theta = f(0,\ \omega,\ \varphi_0)$, et si $\omega = g(0,\ \tau)$, $t = l(\varphi_0,\ \theta) = \tau + \alpha\varphi_0$. Dans les intégrales on peut remplacer t par $\tau + \alpha\varphi_0$ et dt par $d\tau$. Tirons les conséquences de ces faits.

4 *a*. Supposons que, *pour le couple associé particulier* φ_0, p, *l'un des deux nombres* $\gamma'_p(\varphi_0)$, $\delta'_p(\varphi_0)$ *soit nul*. Il s'ensuit que $\int_0^1 |\,\theta_p - \theta_0 - p\alpha\,|\,d\tau = 0$. Donc en tout point de continuité de θ_0 en τ, $\theta_p - \theta_0 = p\alpha$. Même dans le cas où $\mathcal{J}$ est non dense sur S, on peut remplir la condition de continuité avec tout point $(\varphi_0,\ \theta_0)$ de seconde espèce de $J(\varphi_0)$. Tous les points $(\varphi_0,\ \theta_n)$ sont alors eux aussi de seconde espèce sur $J(\varphi_0)$. Aussi, en donnant à θ_0 la valeur θ_{mp}, voit-on que $\theta_{(m+1)p} - \theta_{mp} = p\alpha$, en sorte que $\theta_{mp} = \theta_0 + mp\alpha$, quel que soit m entier. Les points $M_{mp}(\varphi_0,\ \theta_0 + mp\alpha)$ sont partout denses sur $C(\varphi_0)$. Soit n non multiple de p. Sur $C(\varphi_0)$ le point $M_n(\varphi_0,\ \theta_n)$ est placé par rapport à tous les M_{mp} comme l'est sur $\Gamma(0)$ le point $(0,\ n\alpha)$ par rapport à l'ensemble des $(0,\ mp\alpha)$, pour toutes les valeurs de mp (Poincaré). Nécessairement $\theta_n = \theta_0 + n\alpha$ quel que soit n. Évidemment $\mathcal{J} \equiv S$.

Ainsi, du seul fait que l'un des minimums $\gamma'_p(\varphi_0)$, $\delta'_p(\varphi_0)$ est nul pour une valeur particulière de p, *il s'ensuit* $\gamma'_p(\varphi_0) = \delta'_p(\varphi_0) = 0$, *pour* tout entier q.

On réalise ainsi ce cas, sans que, pour aucun nombre $\varphi'_0 \neq \varphi_0 + q$,

$$f(\varphi'_0,\ \theta_0,\ \varphi'_0 + 1) - \theta_0 = \alpha$$

indépendamment de θ_0. Nous prenons $\varphi_0 = 0$ et nous définissons le système des trajectoires par l'ensemble de leurs parcours dans le champ ($0 \leqq \theta_0 \leqq 1$), et ($0 \leqq \varphi \leqq 1$). Soit d'abord $\theta' = \theta'(\varphi,\ \theta_0) = \theta_0 + \alpha \sin^2(\pi/2)\varphi$; et $\theta'_0 = \theta'(0,\ \theta_0) = \theta_0$, $\theta'_1 = \theta'(1,\ \theta_0) = \theta_0 + \alpha$, quel que soit θ_0. Chacune des courbes $\theta'(\varphi,\ \theta_0)$ est orthogonale en ses deux extrémités au méridien $C(0) = C(1)$ en sorte que chacun des arcs de trajectoire entre $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$ trouve en ses deux extrémités à se raccorder, avec continuité de la tangente à l'arc partant de cette même extrémité ou y aboutissant (comparez avec AM, II, p. 897-900); $d\theta'/d\varphi = (\pi/2)\alpha\,|\sin \pi\varphi\,|$, indépendamment de θ_0, est l'équation (1) correspondante. Mais,

$$\theta'(\varphi,\ \theta_0) - \theta'(\varphi,\ \eta_0) = \theta_0 - \eta_0$$

quel que soit φ, d'abord sur $0 \leqq \varphi \leqq 1$, puis pour φ quelconque. La condition

$$\theta'(\varphi + 1,\ \theta_0) - \theta'(\varphi,\ \theta_0) = \alpha$$

est vérifiée par θ' quel que soit φ. Pour troubler cette constance, si

$$u_0 = \alpha \sin^2(\pi/2)\varphi, = \theta'(\varphi,\ 0) \qquad \text{et} \qquad \varepsilon > 0,$$

nous adoptons $\theta = \theta(\varphi,\ \theta_0) = \theta'(\varphi,\ \theta_0) + \varepsilon\alpha \sin^2\pi(\theta' - u_0)\sin^2\pi\varphi$. Dès que $\varepsilon < 1/2$, θ croît

avec θ_0, sur tout méridien $C(\varphi)$. Et il est faux que, sur le méridien $C(\varphi)$, si $\varphi \neq n$ entier, $f(\varphi, \theta_0, \varphi+1) - \theta_0 = \alpha$ indépendamment de θ_0.

Ce premier cas est très accidentel. Si par un point quelconque $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ du méridien $C(\varphi_0)$ présentant cette particularité nous faisons passer l'hélice $K(\varphi_0, \theta_0)$ d'inclinaison α, soit $\theta - \theta_0 = \alpha(\varphi - \varphi_0)$, et si deux points M et B de S décrivent, le premier la trajectoire $T(M_0)$, le second l'hélice K de façon à se trouver toujours sur le même méridien tournant $C(\varphi)$ de S, les deux mobiles se rencontrent à chaque tour sur $C(\varphi_0)$.

Les circonstances suivantes sont générales.

4 *b*. Soit k_n l'entier défini par $k_n < \alpha n < k_n + 1$. Si $\theta_n = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + n)$, outre la relation $-\gamma'_n(\varphi_0) \leqq \theta_n - \theta_0 - n\alpha \leqq \delta'_n(\varphi_0)$, indépendante de θ_0 mais non pas de φ_0, les inégalités $k_n < \theta_n - \theta_0 - n\alpha < k_n + 1$ sont vérifiées indépendamment à la fois de θ_0 et de φ_0.

Soit P_m/Q_m *une réduite du développement de* α *en fraction continue normale.* $Q_m \alpha = P_m + \varepsilon_m / Q_{m+1}$, avec $\varepsilon_m^2 < 1$ et $(-1)^m \varepsilon_m > 0$. *Prenons* $n = Q_m$. Alors, $k_n = P_m$ si m est pair, $k_n = P_m - 1$ pour m impair. Dans le premier cas

$$-\frac{1}{n} < f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0 + n) - \theta_0 - n\alpha = \nu_n(\varphi_0\ \theta_0) < 1.$$

Dans le second cas

$$-1 < \nu_n(\varphi_0, \theta_0) < 1/n.$$

Convenons de dire qu'une fonction $s(t)$ possède la *pseudo-semi périodicité inférieure* (ou supérieure) s'il existe une suite de nombres associés positifs λ_m, ε_m, le premier croissant indéfiniment, le second tendant vers zéro, tels que $s(t+\lambda_m) - s(t) > -\varepsilon_m$ (ou $< \varepsilon_m$), indépendamment de t.

Avec $\omega = f(\varphi_0, \theta_0, 0)$, $\theta_0 = f(0, \omega, \varphi_0)$, soit

$$h(\varphi, \omega) = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi) - \alpha\varphi = f(0, \omega, \varphi) - \alpha\varphi.$$

Donc, $h(0, \omega) = \omega$ et $|h(\varphi, \omega)| < K + 1$ indépendamment de φ et de ω. Avec les suites $\lambda_m = Q_m$, $\varepsilon_m = 1/\lambda_{m+1}$ la fonction $h(\varphi, \omega)$ possède en φ les deux pseudo-semi-périodicités, inférieure pour m pair, supérieure pour m impair.

Si la famille de fonctions de t, savoir $s(t, u)$, où le paramètre u décrit un intervalle (u_0, u_1), vérifie, indépendamment de t la condition

$$\int_{u_0}^{u_1} |s(t+\lambda'_m, u) - s(t, u)|\, du < \varepsilon'_m,$$

$1/\lambda'_m$ et ε'_m positifs tendant vers 0 avec $1/m$, nous dirons que *la famille* $s(t, u)$ est par rapport à t *pseudo-périodique en mesure* (euclidienne de u) sur l'intervalle $u_0 < u < u_1$.

Pour $n=Q_m$, et d'après $\omega=g(0, \tau)$, $\theta=g(\varphi_0, t)$ $(t=\tau+\alpha\varphi_0)$

$$\int_0^1 |h(\varphi+n, \omega)-h(\varphi, \omega)|\,d\tau=\int_0^1 |f(0, \omega, \varphi+n)-f(0, \omega, \varphi)-n\alpha|\,d\tau$$
$$=\int_0^1 |f(\varphi, \theta, \varphi+n)-\theta-\alpha n|\,dt<\frac{2}{n}$$

la famille $h(\varphi, \omega)$ possède en φ la pseudo-périodicité en mesure (euclidienne de τ et non pas de ω; ou de t, mais non pas de θ).

Si l'on pouvait démontrer que, dans le cas d'une variation totale finie V de $\log d\theta_1/d\theta_0$, ou grâce à une hypothèse plus restrictive, ω est non seulement absolument continu en τ, donc $\omega=\int_0^\tau (d\omega/d\tau)\,d\tau$, mais encore $(d\omega/d\tau)^2$ est sommable, des conséquences très importantes en résulteraient. En effet, les correspondances (ω, τ), entre $C(0)$ et $\Gamma(0)$, (θ, t) entre $C(\varphi)$ et $\Gamma(\varphi)$, sont fixées, pour toute variation de $-\infty$ à $+\infty$ des nombres ω, τ, θ, t, par leur détermination dans les champs associés $0\leqq\varphi\leqq 1$, $0\leqq\omega\leqq 1$, $0\leqq\tau\leqq 1$, $f(0, 0, \varphi)\leqq\theta\leqq f(0, 0, \varphi)+1$ et $\alpha\varphi\leqq t\leqq\alpha(\varphi+1)$. Car si l'un des nombres ω, τ, θ, t, qui croissent tous ensemble, s'augmente de 1, il en est de même des trois autres; $\omega-\tau$, $\theta-\omega$, $\theta-t$ ont la période 1. D'autre part, $\log\partial\theta/\partial\omega=\int_0^\varphi \partial A(\varphi, \theta)/\partial\theta\,d\varphi$, où θ est remplacé par $f(0, \omega, \varphi)$ (AM, p. 907-908), la dérivée $\partial A/\partial\theta$ étant supposée continue. Et $t=\tau+\alpha\varphi$. Par hypothèse $\sigma^2=\int_0^1 (d\omega/d\tau)^2 d\tau$ est fini. Donc si μ est le maximum de $|\partial A/\partial\theta|$, il s'ensuit $d\theta/dt<\mu\,d\omega/d\tau$. Soit $n=Q_m$, par exemple m impair, et

$$\xi(\theta)=\nu_n^+(\varphi, \theta)=[f(0, \omega, \varphi+n)-f(0, \omega, \varphi-n\alpha]^+=[\theta_n-\theta_0-n\alpha]^+.$$

Nous avons trouvé : $D=\int_0^1 \xi(\theta)\,dt<1/n$. Soit $D'=\int_0^1 \xi(\theta)\,d\theta=\int_0^1 \xi(\theta)(d\theta/dt)dt$. D'après l'inégalité de Schwarz, $D'^2<\int_0^1 (d\theta/dt)^2 dt\int_0^1 \xi^2(\theta)\,dt$. D'après $0\leqq\xi(\theta)<1$, donc $\xi^2(\theta)<\xi(\theta)$, on trouve $D'<\mu\sigma\sqrt{D}<\mu\sigma/\sqrt{n}$. Or $|\log d\theta_n/d\theta_0|<V$, (NA, II, p. 585).

On en conclut l'impossibilité que $\delta'_n(\varphi)$ surpasse h si $h^2>\mu\sigma(e^V-1)/\sqrt{n}$.

Dès lors, *la différence* $h(\varphi, \omega_0)=f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)-\alpha\varphi=f(0, \omega_0, \varphi)-\alpha\varphi$, *excès de l'intégrale générale sur* $\alpha\varphi$, *est uniformément pseudo-périodique en* φ, en ce sens que, pour la suite $\lambda_m=Q_m$, $\varepsilon'_m\sim\lambda_m^{-1/4}$, l'inégalité $|h(\varphi+\lambda_m, \omega_0)-h(\varphi, \omega_0)|<\varepsilon'_m$ est vérifiée indépendamment de φ et de ω_0.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) AM désigne ici les deux volumes *Articles et Mémoires* et NA : *Un demi-siècle de Notes aux Académies*, recueils reproduisant mes travaux dispersés.

M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

La 6e Assemblée Générale de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de ses Ressources s'est tenue à Athènes et à Delphes, en même temps que la 7e réunion technique de cet organisme, du 11 au 19 septembre 1958.

Les thèmes des colloques s'appliquaient à l'utilisation de la végétation dans le contrôle de l'érosion (rôle de la végétation naturelle dans la conservation du sol et de l'eau, causes incitant l'homme moderne à détruire cette végétation), aux conséquences des barrages sur l'habitat et le paysage dans les zones semi-arides (aperçu historique, coordination de la mise en valeur et de la conservation des systèmes fluviaux, etc.), aux taux de ruissellement et d'évaporation et à leur application à la conservation du sol et de l'eau, aux résultats de ces méthodes sur les ressources aquatiques naturelles et à leur emploi pour limiter les conséquences fâcheuses sur les ressources naturelles de certains modes d'utilisation des eaux, à l'aménagement du paysage selon les données de l'écologie. En outre, les problèmes propres à l'éducation et à l'enseignement des données concernant la conservation de la nature ont fait l'objet de divers échanges de vue. Un colloque relatif à la sauvegarde des animaux et végétaux rares de la région méditerranéenne, une conférence sur les dangers de la pollution radioactive pour les espèces marines, une large mise au point de M. Théodore Monod relative aux effets de l'érosion sur le déclin des civilisations, ont constitué les sujets essentiels des discussions techniques, qui ont conduit à de nombreuses résolutions. D'autre part, plusieurs congressistes ont fait adopter des vœux intéressant plus spécialement la protection de certains animaux en voie de disparition ou de territoires propres à leurs pays respectifs. C'est ainsi qu'une motion très ferme a été adoptée pour la défense de la réserve naturelle intégrale des Monts Nimba, en Afrique Occidentale, dont une éventuelle exploitation minière risque de compromettre à tout jamais le maintien. Des délégués français, dont plusieurs avaient été nommés rapporteurs généraux ou rapporteurs des thèmes à l'ordre du jour, sont intervenus à de nombreuses occasions au cours des discussions.

Tenant compte du fait qu'étant parvenu à l'expiration de mon mandat de Président, j'avais exprimé le désir formel que celui-ci ne me soit pas renouvelé, l'Assemblée a désigné M. Jean Baer, professeur à l'Université de Neuchâtel, comme Président de l'Union; M. M. C. Bloemers, de La Haye, a été nommé secrétaire général de l'U. I. C. N. et M. F. Bourlière représentera la France au sein du Conseil Exécutif de l'Union.

J'ajouterai que le Comité d'Organisation hellénique avait remarquablement préparé cette assemblée et que l'importante délégation française,

que j'avais l'honneur de conduire, s'est montrée particulièrement sensible à toutes les marques d'amitié que le gouvernement hellénique, que nos collègues grecs de la Société Hellénique pour la Protection de la Nature, de l'Université et des Grandes Écoles leur ont manifestées à tout instant.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau les tomes V, VI et XI[1], 2e série des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des Sciences naturelles.

M. **Salomon Lefschetz** adresse en hommage à l'Académie le volume IV des *Contributions to the theory of nonlinear oscillations.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Maurice Fréchet** : *Statistics of extremes*, by Emil J. Gumbel.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Boquet** et **Pierre Brygoo** sont adjoints à la délégation française précédemment désignée à la *Conférence internationale sur l'information scientifique* qui doit se tenir à Washington du 16 au 21 novembre 1958.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Maurice Lemoigne**, à la célébration du soixantième anniversaire de la fondation du **Haffkine Institute**, qui aura lieu à Bombay, le 10 janvier 1959;

M. **Robert Courrier**, à la 46e session du **Congrès indien de la science**, qui se tiendra à New-Delhi, du 21 au 28 janvier 1959.

CORRESPONDANCE.

M. **André Gougenheim**, Président du Comité national français des Recherches antarctiques, signale qu'une expédition antarctique française se rendra en Terre Adélie pour y procéder à des recherches scientifiques pendant l'année 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jacques Millot et Jean Anthony. *Anatomie de* Latimeria chalumnæ. Texte et planches;

2° *Ecological effects of fire on north Swedish forests*, by EVALD UGGLA. (*Thèse*, Uppsala).

3° E. P. FEDOROV. *Noutatsija i vynoujdennoe dvijenie poliousov zemli po dannym chirotnykh nablioudenii* (*Nutation et mouvement régulier des pôles de la terre d'après les observations de hauteur*).

ALGÈBRE. — *Sur l'homologie associée à une famille de dérivations.* Note (*) de M. **FRANÇOIS NORGUET**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans une *catégorie abélienne* (¹), soit $(d_i)_{1 \leq i \leq p}$ une famille de morphismes tels que le produit $d_i . d_j$, défini quels que soient i et j, vérifie $d_i . d_i = 0$ pour tout i et $d_i . d_j + d_j . d_i = 0$ pour $i \neq j$. Soit $d = d_1 . d_2 . \ldots . d_p$. Soit F, l'unité commune, à gauche et à droite, des d_i ; F^p le produit direct (isomorphe à la somme directe) de p objets identiques à F ; p_i les projections canoniques de F^p sur F ; $\delta = \sum_{1 \leq i \leq p} d_i . p_i$ $\left(\sum\right.$ désignant l'addition, dans le groupe abélien des morphismes de F^p dans $\left.F\right)$. Le couple (δ, d) constitue un complexe dont l'homologie sera appelée *homologie de la famille* (d_i) ; si $i = 1$, on retrouve la définition habituelle de l'homologie d'un endomorphisme de carré nul.

On se propose d'indiquer une condition suffisante pour la *nullité de cette homologie*, en supposant F muni d'une graduation telle que (F, d_i) constitue un complexe (pour tout indice i), et d'une seconde graduation, liée à une décomposition de chaque d_i en une somme de morphismes. Toutefois, on n'énoncera ici cette condition que pour une *réalisation particulière* de la structure ci-dessus.

2. *a*. Soit A un anneau commutatif avec élément unité ; M, un A-module unitaire ; n un nombre entier positif ; $A^n = \bigoplus^n A$ la somme directe de n A-modules identiques à A ; E l'algèbre extérieure du A-module A^n, graduée par les sous-modules ${}^qE = \bigwedge^q E$ de q-vecteurs, $0 \leq q \leq n$; F, le produit tensoriel $M \otimes E$ de A-modules, gradué par les sous-modules ${}^qF = M \otimes {}^qE$. F, muni naturellement d'une structure de E-module à gauche (si $m \in M$ et $e \in E$, $m \otimes e \in F$; alors, si $e' \in E$, on pose $e' \bigwedge (m \otimes e) = m \otimes (e' \bigwedge e)$, est un module gradué sur l'anneau gradué E.

b. Soit $(\omega_i)_{1 \leq i \leq p}$, une famille d'éléments de ${}^1E$; on lui associe la famille $(d_i)_{1 \leq i \leq p}$ des applications de F en lui-même définies par $d_i(\alpha) = \omega_i \wedge \alpha$; *d est l'application de* F *en lui-même telle que*

$$d(\alpha) = \left(\bigwedge_{1 \leq i \leq p} \omega_i \right) \wedge \alpha,$$

et applique en particulier ${}^{q}\mathrm{F}$ *dans* ${}^{p+q}\mathrm{F}$; δ *est l'application de* $\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F}$ *dans* F *telle que*

$$\delta((\alpha_i)_{1\leqq i\leqq p}) = \sum_{1\leqq i\leqq p} \omega_i \wedge \alpha_i,$$

et applique en particulier $\overset{p}{\bigoplus}{}^{q}\mathrm{F}$ *dans* ${}^{q+1}\mathrm{F}$; $d.\delta = 0$.

c. Pour tout entier k vérifiant $0 \leqq k \leqq n$, on définit l'application φ_k de A^k dans A^n par

$$\varphi_k(a_1, a_2, \ldots, a_k) = (a_1, \ldots, a_k, 0, \ldots, 0)$$

et l'on pose $\mathrm{A}^n_{(k)} = \varphi_k(\mathrm{A}^q)$; l'algèbre extérieure $\mathrm{E}_{(k)}$ de $\mathrm{A}^n_{(k)}$ est un facteur direct de E. Soit $\omega_{i(k)}$ la projection de ω_i dans $\mathrm{E}_{(k)}$; $d_{(k)}$ l'application de F en lui-même, telle que

$$d_{(k)}(\alpha) = \Big(\bigwedge_{1\leqq i\leqq p} \omega_{i(k)}\Big) \wedge \alpha;$$

$\delta_{(k)}$ l'application de $\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F}$ dans F, telle que

$$\delta_{(k)}((\alpha_i)_{1\leqq i\leqq p}) = \sum_{1\leqq i\leqq p} \omega_{i(k-1)} \wedge \alpha_i.$$

On définit de même l'application φ^k de A^{n-k} dans A^n par

$$\varphi^k(a_1, a_2, \ldots, a_{n-k}) = (0, \ldots, 0, a_1, \ldots, a_{n-k})$$

et l'on pose

$$\mathrm{A}^{n(k)} = \varphi^k(\mathrm{A}^{n-k}), \qquad \mathrm{E}^{[k]} = \mathrm{E}_{(k-1)} \wedge \Big(\bigwedge^{n-k} \mathrm{A}^{n(k)}\Big), \qquad \mathrm{E}^{(k)} = \bigoplus_{1\leqq h\leqq k} \mathrm{E}^{[h]};$$

alors, en particulier, $\mathrm{E} = \mathrm{E}^{(n)}$. On pose enfin

$$\mathrm{F}^{[k]} = \mathrm{M} \otimes \mathrm{E}^{[k]}, \qquad \mathrm{F}^{(k)} = \mathrm{M} \otimes \mathrm{F}^{(k)}, \qquad {}^{q}\mathrm{F}^{[k]} = {}^{q}\mathrm{F} \cap \mathrm{F}^{[k]}, \qquad {}^{q}\mathrm{F}^{(k)} = {}^{q}\mathrm{F} \cap \mathrm{F}^{(k)}.$$

Alors $d_{(k)}$ *applique en particulier* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{(k)}$ *dans* ${}^{n}\mathrm{F}$, *et* $\delta_{(k)}$ *applique* $\overset{p}{\bigoplus}{}^{n-p-1}\mathrm{F}^{[k]}$ *dans* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{[k]}$.

d. Théorème. — *Pour que la suite*

$$\overset{p}{\bigoplus}\mathrm{F} \underset{\delta}{\to} \mathrm{F} \underset{d}{\to} \mathrm{F}$$

soit exacte, il suffit que la suite

$$\overset{p}{\bigoplus}{}^{n-p-1}\mathrm{F}^{[k]} \underset{\delta_{(k)}}{\to} {}^{n-p}\mathrm{F}^{(k)} \underset{d_{(k)}}{\to} {}^{n}\mathrm{F}$$

vérifie, pour tout entier k *tel que* $p \leqq k \leqq n$, *la condition suivante : la projection, sur* ${}^{n-p}\mathrm{F}^{[k]}$, *du noyau de* $d_{(k)}$, *est l'image de* $\delta_{(k)}$.

La démonstration résulte de récurrences sur les différents indices.

3. *Remarques*. — *a*. Si $p = 1$, le théorème énoncé se réduit à un théorème connu ([2]).

b. Une autre solution particulière du problème considéré dans cette Note est bien connue dans la théorie des variétés analytiques complexes : si φ est un courant vérifiant $d'd''\varphi = 0$, on peut l'écrire localement sous la forme $\varphi = d'\psi + d''\theta$.

(¹) Séance du 6 octobre 1958.

(¹) Les catégories abéliennes sont définies dans le travail de A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(²) G. DE RHAM, *Comment. Math. Helvet.*, 28, 1954, p. 346-351.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions pseudo-aléatoires.* Note (*) de MM. **Jean Bass** et **Paul Krée**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Nous appellerons *fonctions pseudo-aléatoires* (f. ps. a.) les fonctions $u(t)$ complexes, bornées, nulles pour $t=0$, satisfaisant aux conditions suivantes :

a. $\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T u(t)\,dt = 0$;

b. la fonction de corrélation $\gamma(h) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T \overline{u(t)}\,u(t+h)\,dt$ existe, est continue, et $\gamma(0)\neq 0$, $\gamma(\infty)=0$.

Leur étude a été abordée dans deux Notes précédentes (¹). Nous compléterons d'abord le lemme fondamental énoncé dans la seconde Note, puis nous l'appliquerons à la construction de nouvelles f. ps. a.

THÉORÈME I. — *Si* $\gamma(h)$ *existe,* $\gamma(h)$ *a une moyenne* $M\gamma(h)$. *Si* $M\gamma(h)=0$, *la moyenne de* $u(t)$ *existe et est nulle.*

La première partie résulte de l'application du théorème de Bochner à $\gamma(h)$, fonction du type positif. Si $M\gamma(h)=0$, on voit, en introduisant des suites partielles de valeurs de T, que tous les points d'accumulation de la suite $\frac{1}{T}\int_0^T u(t)\,dt$ sont nuls.

2. Désignons par $\hat{t}$ la partie entière de t. Posons $\check{t} = t - \hat{t}$. Considérons deux f. ps. a de la forme

$$u(t) = \exp[2i\pi\varphi(\hat{t})], \qquad v(t) = \exp[2i\pi\psi(\hat{t})].$$

α et β étant deux nombres réels, nous allons montrer que, *sous certaines hypothèses assez générales, le produit* $u(t)\,v(\alpha t+\beta)$ *est une f. ps. a.*

La fonction de corrélation de $u(t)\,v(\alpha t+\beta)$ a pour expression

$$(1)\qquad \gamma(h) = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\int_0^N \exp 2i\pi\Big[\varphi\big(\widehat{t+h}\big) - \varphi(\hat{t}) + \psi\big(\widehat{\alpha t+\alpha h+\beta}\big) - \psi\big(\widehat{\alpha t+\beta}\big)\Big]\,dt.$$

On écrit $\int_0^N = \sum_{n=0}^{N-1}\int_n^{n+1}$. On pose $t = n+\xi$. En remarquant que, d'une

façon générale,

$$\widehat{\lambda+\mu} = \hat\lambda + \hat\mu \quad \text{ou} \quad \hat\lambda + \hat\mu + 1, \qquad \text{suivant que} \quad \check\lambda + \check\mu < 1 \quad \text{ou} \quad \check\lambda + \check\mu \geqq 1,$$

on obtient

$$\gamma(h) = \lim_{N \to \infty} \int_0^{1-h} S_0 \, d\xi + \lim_{N \to \infty} \int_{1-\check h}^{1} S_1 \, d\xi,$$

avec

$$S_\nu = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2i\pi \left[\varphi(n + \hat h + \nu) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta + \alpha h}\right) - \psi(\alpha n + \alpha\xi + \beta) \right],$$

$$(\nu = 0 \text{ ou } 1).$$

Si d'abord $h > \min(1, 1/\alpha)$, les conditions $\lim_{N \to \infty} S_\nu = 0$ sont suffisantes pour que $\gamma(h) = 0$. Par une nouvelle réduction, on se ramène à la condition

$$(2) \quad \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_n \exp 2i\pi \left[\varphi(n+k) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta} + l\right) - \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta}\right) \right] = 0,$$

où k et l sont deux entiers $\geqq 0$ non simultanément nuls, et où la somme est étendue aux valeurs de n appartenant à l'ensemble L tel que

$$\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \check{\alpha h},$$

ou à l'ensemble complémentaire sur $(0, 1)$.

Premier cas : α irrationnel. — On sait que la suite $x_n = \underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta}$ est uniformément dense sur l'intervalle $(0, 1)$ et sur tout intervalle intérieur à $(0, 1)$. Pour que (2) ait lieu, il suffit que la suite

$$x_n = \alpha n + \alpha\xi + \beta, \qquad y_n = \varphi(n+k) - \varphi(n) + \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta} + l\right) - \psi\left(\widehat{\alpha n + \alpha\xi + \beta}\right)$$

soit uniformément dense mod 1 dans le carré $0 < x < 1$, $0 < y < 1$.

Or, si φ et ψ sont des polynomes satisfaisant aux conditions de H. Weyl (²), la limite (2) se prête aisément à une réduction par récurrence se terminant à des polynomes du premier degré. D'où le théorème suivant :

THÉORÈME II. — *Soient φ et ψ deux polynomes réels de même degré $\geqq 2$ dont les termes de plus haut degré ont respectivement pour coefficients* A *et* B *(à la limite, l'un de ees deux nombres peut être nul). Supposons qu'il n'existe pas d'entiers k_i non tous nuls tels que $k_1 A + k_2 \alpha + k_3 B \alpha = k_4$. La fonction de corrélation de $f(t) = \exp 2i\pi \left[\varphi(\hat t) + \psi(\widehat{\alpha t + \beta}) \right]$ est nulle pour $h \geqq \min(1, 1/\alpha)$. Par suite la moyenne de $f(t)$ est nulle et $f(t)$ est une f. ps. a.*

On notera que la relation que A, B et α ne doivent pas vérifier est invariante au changement de α en $1/\alpha$, associé à la permutation de A et B.

Si $h < \min(1, 1/\alpha)$, on peut supposer $\alpha < 1$.

$$\gamma(h) = \lim_{N\to\infty} \int_0^{1-h} S_1\, d\xi.$$

lim S_1 est la proportion asymptotique de valeurs de n telles que

$$\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \check{\alpha h}.$$

Comme la suite αn est uniformément dense mod 1 sur $(0, 1)$, $S_1 = 1 - \alpha h$. On trouve ainsi

$$\gamma(h) = (1-h)(1-\alpha h) \qquad (\alpha \text{ irrationnel}).$$

Deuxième cas : α rationnel. — L'ensemble L des valeurs de n telles que $\underbrace{\alpha n + \alpha\xi + \beta} < 1 - \check{\alpha h}$ est alors fini. Le théorème II reste cependant valable, à cela près que α ne figure plus dans l'énoncé. Posons $\alpha = (p/q)$, où p et q sont premiers entre eux. Pour $h < \min(1, 1/\alpha)$, on a besoin de connaître le nombre de points distincts mod 1 tels que $\underbrace{\alpha n + \lambda} < \mu < 1$. Ce nombre est égal à $\widehat{\mu q}$ ou à $\widehat{\mu q} + 1$ suivant que $\check{\mu q} < \check{\lambda q}$ ou $\check{\mu q} \geq \check{\lambda q}$.

En se limitant pour simplifier à $\beta = 0$, on en déduit facilement que, si $h < \min(1, 1/\alpha)$,

$$(4) \qquad \gamma(h) = (1-h)(1-\alpha h) + \frac{1}{pq} \underbrace{p(1-h)}[1 - \underbrace{p(1-h)}] \qquad \left(\alpha = \frac{p}{q}\right).$$

$\gamma(h)$ est représenté par une ligne brisée inscrite dans la parabole $(1-h)(1-\alpha h)$.

Remarque 1. — Si p et q sont grands, la ligne brisée est voisine de la parabole. Si $p = q = 1$, on trouve $\gamma(h) = 1 - h$, $h \leq 1$.

Remarque 2. — Supposons qu'il existe entre A et B une relation linéaire à coefficients entiers (par exemple $B = -A$). Le théorème II reste vrai si α est irrationnel. Mais il ne l'est naturellement plus si α est rationnel (par exemple $\alpha = 1$, $\beta \neq 0$).

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) J. BASS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1217; J. BASS et J. P. BERTRANDIAS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2457.

(2) *Math. Ann.*, 77, 1916.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les vecteurs harmoniques et vecteurs de Killing dans un espace de Riemann à frontière.* Note de M. **KENTARO YANO**, présentée par M. Joseph Pérès.

Non-existence de vecteur harmonique ou de vecteur de Killing dans un espace de Riemann à frontière satisfaisant à certaines conditions. Condition nécessaire et suffisante pour qu'un vecteur soit harmonique ou de Killing dans un espace de Riemann à frontière.

On considère une sous-variété M de dimension n à frontière compacte B de dimension $n-1$ dans un espace orientable de Riemann de dimension n où le théorème de Stokes

$$(1)\qquad \int_M \nabla_\lambda u^\lambda\, d\sigma = \int_B u^\lambda N_\lambda\, d'\sigma \qquad (\varkappa, \lambda, \mu, \ldots = 1, 2, \ldots, n)$$

est valable pour n'importe quel champ de vecteur u^λ. Dans la formule (1) ∇_λ est le symbole de la différenciation covariante de Levi-Civita, N^λ la normale unitaire à B proprement choisie, $d\sigma$ l'élément de volume de M et $d'\sigma$ l'élément de surface de B.

En appliquant la formule de Stokes (1) au vecteur $v^\lambda(\nabla_\lambda v^\mu) - v^\mu(\nabla_\lambda v^\lambda)$, on obtient

$$(2)\qquad \int_M [K_{\mu\lambda} v^\mu v^\lambda + (\nabla^\mu v^\lambda)(\nabla_\lambda v_\mu) - (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)]\, d\sigma = \int_B [v^\lambda(\nabla_\lambda v^\mu) - v^\mu(\nabla_\lambda v^\lambda)] N_\mu\, d'\sigma,$$

où $K_{\mu\lambda}$ est le tenseur de Ricci et $\nabla^\mu = g^{\mu\lambda}\nabla_\lambda$, v^λ étant un vecteur arbitraire.

Or en supposant qu'une représentation paramétrique locale de B est $\xi^\varkappa = \xi^\varkappa(\eta^h)$ $(h, i, j, \ldots = 1, 2, \ldots, n-1)$ et en posant $B_i^\lambda = \partial\xi^\lambda/\partial\eta^i$, on peut écrire v^λ sous la forme $v^\lambda = \alpha N^\lambda + B_i^\lambda {}'v^i$ sur la frontière B. Les équations de Gauss et de Weingarten nous permettent de calculer le terme sous le signe d'intégrale dans le second membre de (2). On a ainsi

$$(3)\qquad \int_M [K_{\mu\lambda} v^\mu v^\lambda + (\nabla^\mu v^\lambda)(\nabla_\lambda v_\mu) - (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)]\, d\sigma = \int_B (H_{ji}\, {}'v^j\, {}'v^i + \alpha^2 H_a{}^a - 2\alpha\, {}'\nabla_j\, {}'v^j)\, d'\sigma,$$

où H_{ji} est le second tenseur fondamental de B et $H_a{}^a$ sa courbure moyenne, ${}'\nabla_j$ désignant la dérivée covariante sur B.

Si le vecteur v^λ est tangent à B, on a $\alpha = 0$ et le second membre de (3) se réduit à $\int_B H_{ji}\,{}'v^j\,{}'v^i\, d'\sigma$ et l'on peut énoncer [1] : *Si la courbure de Ricci de* M *est définie positive (négative) et la seconde forme fondamentale de* B *est non positive (non négative), il n'existe pas de vecteur harmonique (de Killing) non nul qui soit tangent à la frontière.*

Si le vecteur v^λ est normal à B, on a ${}'v^i = 0$ et le second membre de (3) se réduit à $\int_B \alpha^2 H_a{}^a\, d'\sigma$ et l'on peut énoncer [1] : *Si la courbure de Ricci de* M *est définie positive (négative) et la courbure moyenne de* B *est non positive (non négative) il n'existe pas de vecteur harmonique (de Killing) non nul qui soit normal à la frontière.*

En combinant la formule (2) et la formule

$$(4)\qquad \int_M g^{\mu\lambda}\nabla_\mu\nabla_\lambda(v^\varkappa v_\varkappa)\,d\sigma = \int_B [\nabla_\lambda(v^\varkappa v_\varkappa)N^\lambda]\,d'\sigma,$$

on peut obtenir les formules suivantes :

$$(5)\qquad \int_M [(g^{\mu\lambda}\nabla_\mu\nabla_\lambda v^\varkappa - K_\lambda{}^\varkappa v^\lambda)\,v_\varkappa + 2(\nabla^{[\mu}v^{\lambda]})(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]}) + (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)]\,d\sigma$$
$$= \int_B [\alpha(\nabla_\lambda v^\lambda) - 2(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]})\,v^\mu N^\lambda)]\,d'\sigma,$$

$$(6)\qquad \int_M [(g^{\mu\lambda}\nabla_\mu\nabla_\lambda v^\varkappa + K_\lambda{}^\varkappa v^\lambda)\,v^\varkappa + 2(\nabla^{(\mu}v^{\lambda)})(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)}) - (\nabla_\mu v^\mu)(\nabla_\lambda v^\lambda)]\,d\sigma$$
$$= \int_B [-\alpha(\nabla_\lambda v^\lambda) + 2(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)})\,v^\mu N^\lambda]\,d'\sigma,$$

où

$$2\nabla_{[\mu}v_{\lambda]} = \nabla_\mu v_\lambda - \nabla_\lambda v_\mu \qquad \text{et} \qquad 2\nabla_{(\mu}v_{\lambda)} = \nabla_\mu v_\lambda + \nabla_\lambda v_\mu.$$

Donc on peut énoncer :

Pour que $v^\varkappa$ soit un vecteur harmonique (de Killing), il faut et il suffit qu'on ait

$$(7)\qquad g^{\mu\lambda}\nabla_\mu\nabla_\lambda v^\varkappa - K_\lambda{}^\varkappa v^\lambda = 0 \qquad (g^{\mu\lambda}\nabla_\mu\nabla_\lambda v^\varkappa + K_\lambda{}^\varkappa v^\lambda = 0,\ \nabla_\lambda v^\lambda = 0) \qquad \text{dans M}$$

et

$$(8)\qquad \alpha(\nabla_\lambda v^\lambda) - 2(\nabla_{[\mu}v_{\lambda]})\,v^\mu N^\lambda = 0 \quad [(\nabla_{(\mu}v_{\lambda)})\,v^\mu N^\lambda = 0] \quad \text{sur B.}$$

Ce résultat est un peu plus général que celui indiqué dans notre Note précédente ([1]).

([1]) K. Yano, à paraître dans les *Annals of Mathematics*.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur la synchronisation des systèmes oscillants. Solutions voisines de points singuliers.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie

On généralise dans cette Note le résultat obtenu antérieurement sur les systèmes subissant des perturbations périodiques ([1]).

Dans ses études sur la synchronisation des systèmes oscillants non linéaires, Haag ([2]) a montré que si un système d'équations différentielles

$$(\text{I})\qquad \frac{dz_i}{dt} = f_i(z_k, t) \qquad (i, k = 1, \ldots, n)$$

admet une solution $z(t)$ de période T, le système d'équations

$$(\text{II})\qquad \frac{dz_i}{dt} = f_i(z_k, t) + \lambda g_i(z_k, t),$$

où les $g_i(z_k, t)$ sont périodiques par rapport à t de période T, admet pour $|\lambda|$ petit une solution de période T pourvu que les g_i vérifient certaine relation (R).

Nous allons voir qu'on peut ajouter à ces solutions d'autres voisines de certaines valeurs singulières des fonctions $f(z_i)$ pour lesquelles en général aucune condition (R) n'est alors imposée aux fonctions g_i.

Supposons que les $f_i(z_k, t)$ vérifient les hypothèses suivantes :

$$f_i(0, t) = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

D(R) étant le domaine $|z| \leqq R$ avec $|z| = \sqrt{\Sigma z_i^2}$, M étant le point de coordonnées z_i; pour $M \in D(R)$ les f_i admettent des dérivées partielles premières et secondes par rapport aux z_i; ces dérivées et les fonctions z_i sont continues par rapport aux z_i et à t, on peut écrire (II) sous la forme

$$\text{(III)} \qquad \frac{dz_i}{dt} + \Sigma_k p_{ik} z_k = \Phi_i(z_k, t) + \lambda g_i(z_k, t) = \Psi_i(z_k, t),$$

avec, si $M \in D(R)$, $M' \in D(R)$:

$$\text{(4)} \qquad \begin{cases} |\Phi_i(z_k, t) - \Phi_i(z'_k, t)| < KR\,\Sigma_k |z_k - z'_k|, \\ \Phi_i(0, t) = 0, \qquad |g_i(z_k, t) - g_i(z'_k, t)| < K'\,\Sigma_k |z_k - z'_k|, \end{cases}$$

K, K' sont des constantes positives.

On suppose essentiellement $\Sigma_i |g_i(0, t)| > 0$.

On définit alors une récurrence de fonctions périodiques de période T, $z_{i,n-1}$, $z_{i,n}$, avec

$$\text{(V)} \qquad \frac{dz_{i,n}}{dt} + \Sigma_k p_{ik} z_{k,n} = \Phi_i(z_{k,n-1}, t) + \lambda g_i(z_{k,n-1}, t).$$

Soit y_i^j le système des n^2 solutions canoniques des équations (III) sans second membre $[y_i^j(T) = S_j y_i^j(0)]$. Supposons tous les S_j distincts et différents de 1 ; en posant avec Haag,

$$A_j(t, f) = \sum_{k=1}^{k=n} \int_0^t H_k^j(t') f_k(t')\,dt', \qquad \text{avec} \quad H_k^j(t) = \frac{I_k^j(t)}{H(t)},$$

où $I_k^j(t)$ est le mineur de $y_k^j(t)$ dans le déterminant des $y_i^j(t)$, on a alors

$$\text{(V)} \qquad z_{i,n} = \Sigma'_j y_i^j \left(A_j(t, \Psi) + \frac{S_j}{1 - S_j} A_j(T, \Psi) \right).$$

Si l'on a pour $0 \leqq t \leqq T$, $|y_i^j(t)| \leqq M$, $|H_i^j(t)| \leqq M'$:

$$|g_i(0, t)| \leqq m \qquad \text{et} \qquad \left| \frac{S_j}{1 - S_j} \right| \leqq \mu.$$

Pour $M_{n-1}(z_{i,n-1}(t)) \in D(R)$, compte tenu des inégalités (IV), on a

$$|z_{i,n}| \leqq n^2 \sqrt{n}\, MM'T\left(KR^2\sqrt{n} + |\lambda|\left(m + K'R\sqrt{n}\right)\right)(1 + \mu);$$
$$\Sigma\, |z_{i,n+1} - z_{i,n}| \leqq n^3 MM'T(KR + |\lambda| K')(1 + \mu)\,\Sigma\, |z_{i,n} - z_{i,n-1}|.$$

Il en résulte que, pourvu que $|\lambda|$ soit suffisamment petit, on peut choisir R de telle manière que si $M_n \in D(R)$, $M_{n+1} \in D(R)$ et que les $z_{i,n}$ convergent vers des fonctions limites $z_i(t, \lambda)$ périodiques de période T, solutions de (III), on prendra $z_{i0}(t) = 0$. On constate que $|z(t, \lambda)|$ tend uniformément vers zéro avec λ.

Examinons maintenant le cas où un S, soit S_1 est égal à 1, la solution périodique satisfait à

$$z_i = y_i^1(A_1(t, \Psi) + a_1) + \sum_{j=2}^{j=n} y_i^j \left(A_j(t, \Psi) + \frac{S_j}{1 - S_j} A_j(T, \Psi) \right)$$

avec $A_1(T, \Psi) = 0$ qui détermine la constante a_1.

On suppose que pour $|\lambda| < \lambda_0$, $M(z_i(t, \lambda)) \in D(R)$, $z_1(t, \lambda)$ et $a_1(\lambda)$ sont continues soit $z(t, 0)$ et $a_1(0)$ les limites pour $\lambda = 0$. On a alors les deux cas suivants :

1° $z(t, 0)$ n'est pas nul. On a alors les deux conditions de Haag à vérifier : condition (R) pour g :

$$A_1(T, g(z(t, 0))) = 0 \qquad \text{et} \qquad A_1(T, \Phi(z(t, 0))) = 0.$$

2° $z(t, 0) = 0$, $a_1(0)$ est alors nul. On a alors la condition unique

$$A_1(T, g(0, t)) = 0.$$

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) R. FAURE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1293 ; 246, 1958, p. 2447.

(2) HAAG, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 65, 1948, p. 299-334.

HYDRAULIQUE. — *De l'influence des formes de l'insertion sur la stabilité des cheminées d'équilibre.* Note (*) de M. LEFTERI SIDERIADES, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le calcul des chambres d'équilibre à étranglement, la loi discontinue de la perte de charge due à la forme de l'insertion constitue une difficulté, pour l'établissement des conditions de stabilité. Les méthodes de l'Analyse topologique, particulièrement applicables aux systèmes non linéaires, donc discontinus, permettent la résolution de ce problème. On montre, et cela en accord avec les résultats de travaux récents (1), qu'il existe une fonction R(V) *continue*, à pente négative pour $V = 0$, déterminant une section critique supérieure à celle de Thoma.

1. *Considérations générales.* — Les systèmes hydrauliques comportant une chambre d'équilibre à étranglement sont tributaires d'un système d'équations différentielles tel que

$$\frac{dx}{yP} = \frac{dy}{Q} = \frac{dt}{P}, \tag{1}$$

où P et Q sont des polynomes en x, y dont les paramètres peuvent être discontinus. Un tel système présente en général plusieurs points singuliers; mais, propriété intéressante, l'un d'eux est toujours *isolé* : c'est celui qui fixe le niveau dans la cheminée en régime permanent. Les conditions de stabilité en ce point (propriété locale) sont celles du système linéarisé, d'après le théorème général de Liapounoff ([2]), et sont connues sous le nom de « conditions de Routh-Hurwitz » qui s'écrivent

(2) $$\xi, \eta > 0, \qquad 4\eta - \xi^2 > 0,$$

si l'équation caractéristique de (1) est elle-même

(3) $$S^2 + \xi S + \eta = 0.$$

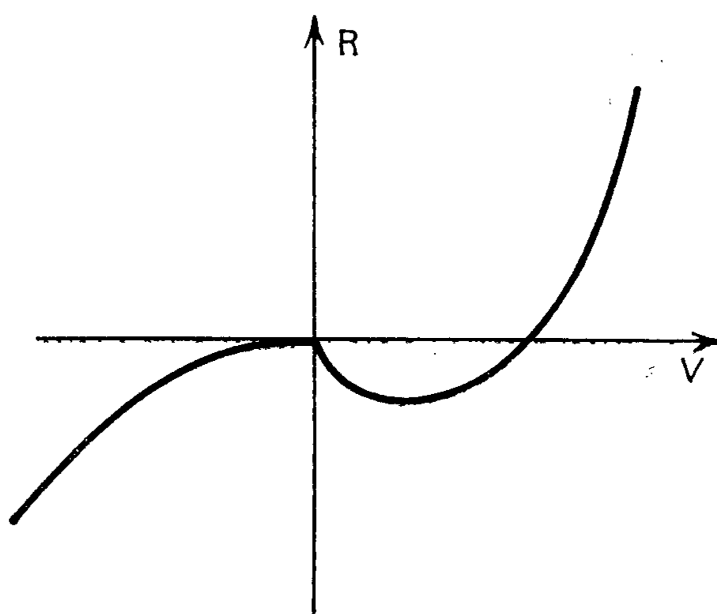


Fig. 1.

Topologiquement, le point singulier doit être un *foyer stable*.

Que deviennent ces conditions lorsqu'il y a discontinuité pour l'un des paramètres ?

D'après A. Gardel ([3]), la loi de perte de charge au droit de l'insertion est de la forme (*fig.* 1) :

$$R_- = -R'_0 V^2 + \ldots \qquad \text{pour} \quad V < 0,$$
$$R_+ = R'_1 V + \ldots \qquad \text{pour} \quad V > 0.$$

Cette discontinuité ne modifie pas le niveau d'équilibre dans la cheminée, mais agit sur la stabilité, en ce sens que le *spectre* du système dans le plan caractéristique $\xi\eta$ se trouve dédoublé ([4]) : toute forme A devient A_- dans le demi-plan $y < 0$ et A_+ dans le demi-plan $y > 0$; les courbes intégrales de (I) subissent une *réfraction* à la traversée de l'axe $x'x$, mais restent continues (cet axe est une isocline à pente infinie). D'après la théorie de H. Poincaré sur les *conséquents* ([5]), la stabilité a lieu si

$$|MA'| < |MA| \qquad (A' = \text{conséquent de } A) \quad (\textit{fig. } 2).$$

La condition complémentaire de stabilité s'écrit ainsi :

$$\left(\frac{\eta_+}{\eta_-}\right) > \left(\frac{\xi_+}{\xi_-}\right)^2. \qquad (4)$$

Résultat. — Le spectre dédoublé du système discontinu est situé sur une même parabole du faisceau

$$\eta + \lambda\xi^2 = 0.$$

2. *Application.* — Considérons par exemple un système envisagé dans une de nos précédentes Notes [6] :

$$P = (x + ry)^2 - \omega_0 x_0 r,$$
$$Q = \omega_0 x_0 y - p_0[\omega_0 x_0 + y(x + ry)]^2 - \omega_0^2 (x + ry)^2 (x - x_0 - p_0 + ry).$$

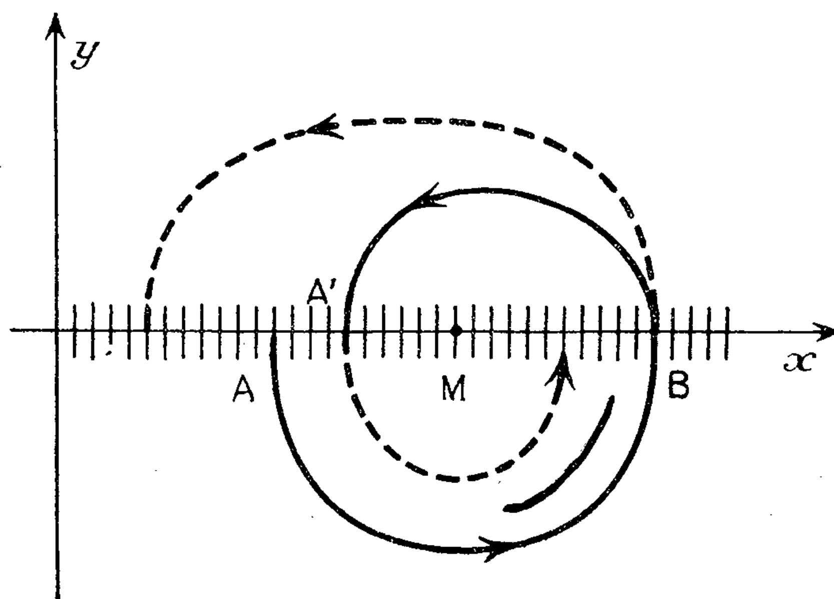


Fig. 2.

Le spectre dédoublé du système a pour coordonnées caractéristiques :

$$\xi_+ = -\omega_0 x_0[1 - 2p_0 x_0 + \omega_0 r(2p_0 - x_0)], \qquad \xi_- = (\xi_+)_{r=0},$$
$$\eta_+ = \omega_0^2 x_0^2 (\omega_0 r - x_0)(2p_0 - x_0), \qquad \eta^- = (\xi_-)_{r=0}.$$

La relation (4) s'écrit

$$\frac{1 - 2p_0 x_0}{x_0 - 2p_0} = x_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{\omega_0 r}{x_0}}\right].$$

Et comme en général

$$\frac{\omega_0 r}{x_0} \ll 1.$$

La condition définitive de stabilité est

$$\frac{1 - 2p_0 x_0}{x_0 - 2p_0} = \frac{\omega_0 r}{2}.$$

Tout se passe comme s'il y avait une loi unique de la forme

$$R = \frac{R'_1}{2} V + \ldots.$$

En d'autres termes, il existe une fonction *continue* R(V) permettant de déterminer la section critique cherchée.

(*) Séance du 29 septembre 1958.
([1]) D. Gaden, Communication personnelle.
([2]) A. M. Liapounoff, *Problème général de la stabilité du mouvement*, Princeton University Press, 1947.
([3]) A. Gardel, *Chambres d'équilibre*, Lausanne, 1956, p. 87 et suiv.
([4]) L. Sideriades, *J. Phys. Rad.*, **18**, 1957, p. 25S-30S.
([5]) H. Poincaré, *J. Math. pures et appl.*, 3e série, 7 et 8.
([6]) L. Sideriades, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 279.

RELATIVITÉ. — *L'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin*. Note (*)
de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous avons fait observer ([1]) que l'apparition d'une impulsion-énergie oblique sur la quadrivitesse (donc, dans l'espace ordinaire, d'une impulsion oblique sur la vitesse) corollaire de celle du spin, établie autrefois par plusieurs auteurs ([2]), ([3]), ([4]) et aujourd'hui admise, semble pouvoir être étudiée expérimentalement, et, si elle existe, entraîner l'existence corollaire d'un « effet gravitationnel de spin ». Reprenons notre argumentation ([1]) dans un ordre plus logique et en la complétant.

2. La relation

$$2T^{\overset{ij}{\vee}} \equiv T^{ij} - T^{ji} = \partial_k \sigma^{\overset{ijk}{\vee}} \qquad (1)$$

établie indépendamment par nous-même ([3]) puis par J. Weyssenhoff ([4]) (T^{ij}, tenseur inertial; $\sigma^{\overset{ijk}{\vee}}$, densité de spin), ou encore, dans l'hypothèse (vérifiée en théorie de Dirac) de l'antisymétrie complète du tenseur σ^{ijk} (dont σ^l désigne alors le quadrivecteur dual)

$$2T^{\overset{ij}{\vee}} = \frac{ic}{2}\varepsilon^{ijkl}[\partial_k\sigma_l - \partial_l\sigma_k], \qquad (2)$$

entraîne la conséquence que l'impulsion-énergie physique

$$P^i = \iiint_{\mathcal{S}} T^{ij}\,\delta u_j \qquad (3)$$

diffère de l'impulsion-énergie longitudinale

$$L^i = \iiint_{\mathcal{S}} T^{ji}\,\delta u_j \qquad (4)$$

par une impulsion-énergie transversale

$$T^i = 2\iiint_{\mathcal{S}} T^{\overset{ij}{\vee}}\,\delta u_j = -\iint \sigma_j [dx^i\, dx^j] \qquad (5)$$

[$\mathcal{E}$, hypersurface arbitraire du genre espace, δu_i, quadrivecteur élément de volume sur $\mathcal{E}$ ([5])]; ceci se voit aisément sur le schéma « matière pure douée de spin » tel que

$$T^{ij} = \rho U^i V^j, \qquad U_i V^i = V_i V^i = -c^2, \tag{6}$$

(V^i, quadrivitesse; U^i, vecteur directeur de l'impulsion-énergie).

Si ces formules (aujourd'hui admises) doivent être prises au sérieux, un morceau de matière acquérant une densité de spin doit subir un effet de recul donné par la formule (5), dont l'expression vectorielle ordinaire est

$$\mathbf{T} = \iiint^{\mathcal{V}} \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\,\delta u = -\iint^{\mathcal{V}} \boldsymbol{\sigma} \wedge \boldsymbol{\delta}\mathbf{s}, \qquad T_4 = 0. \tag{7}$$

Nous avons fait observer ([1]) que, le ferromagnétisme étant dû au spin de l'électron et impliquant l'existence macroscopique d'une densité de spin, permettrait en principe de vérifier cet « effet inertial de spin ».

3. Mais alors, en vertu du principe de la conservation de l'impulsion, une impulsion compensatrice doit apparaître dans le reste de l'univers et, cela, en vertu d'une loi « universelle » au sens de l'inertique-gravifique. Un raisonnement heuristique dans le cadre euclidien et newtonien, sous les hypothèses d'une extension finie de la matière et d'une transmission instantanée de l'interaction, nous a conduits ([1]) à postuler que l'acquisition d'une densité de spin par un morceau de matière induit dans le reste de l'univers un champ universel de vitesses tel que

$$c\,\Delta\,\boldsymbol{\beta} = \alpha\chi\,\mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma} \tag{8}$$

(χ, constante de la gravitation d'Einstein; α, constante numérique provisoirement indéterminée).

4. *Expressions covariantes minkowskiennes de ces hypothèses* : 1° *Loi de génération du « champ gravitationnel de spin »*

$$c^2 \square \overset{ij}{G^{\vee}} = \frac{ic}{2}\alpha\chi\varepsilon^{ijkl}[\partial_k\sigma_l - \partial_l\sigma_k] = 2\alpha\chi \overset{ij}{T^{\vee}}; \tag{9}$$

2° *Loi du mouvement d'une masse ponctuelle d'épreuve sans spin* (τ, *temps propre de la particule*)

$$\frac{d}{d\tau}V^i = -\left(\frac{d}{d\tau}\overset{ij}{G^{\vee}}\right)V_j. \tag{10}$$

5. D. W. Sciama ([6]), retrouvant pour sa part le contenu du paragraphe 1, établit une théorie de l'effet gravitationnel de spin en termes de géométrie à connexion affine. L'une de ses conclusions est qu'une masse ponctuelle d'épreuve plongée dans le champ d'une masse grave douée de spin décrit une géodésique de l'espace-temps riemannien physique. Ce résultat, qui semble incompatible avec celui du précédent paragraphe 4, n'est peut-être pas sans

appel, en raison du très large arbitraire existant dans la définition de l'espace-temps physique associé à une connexion affine. Nous verrions volontiers dans les formules (9) et (10) les expressions quasi minkowskiennes de l'équation d'Einstein généralisée au cas asymétrique [donnée par Sciama ([6])] et de la loi suivant laquelle une trajectoire d'épreuve s'écarte d'une géodésique de l'espace-temps physique sous l'influence d'un champ gravitationnel de spin ([7]).

6. Sciama ([6]) comme nous ([3]) pense que la théorie physique du spin est de nature à remettre en question le principe même de la théorie unitaire de la gravitation et de l'électromagnétisme. Un autre argument de même sens est que l'électromagnétisme n'est qu'un cas *très particulier* de la théorie quantique des champs.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 237 et 516.

([2]) A. PROCA, *Ann. Phys.*, **20**, 1933, p. 415-418.

([3]) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 428 et 499; **214**, 1942, p. 904; **225**, 1947, p. 523; *J. de Math. pures et appl.*, **22**, 1943, p. 85-176; *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 112-125.

([4]) J. WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Pol.*, **9**, 1947, p. 7-45.

([5]) Nous revenons ici aux notations $\mathcal{E}$ et δu_i de nos anciens travaux ([3]), délaissant celles σ et $\delta\sigma_i$ dues à Schwinger, en raison du risque d'ambiguïté avec σ_i densité de spin.

([6]) D. W. SCIAMA, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **54**, 1958, p. 72-80.

([7]) Nous désavouons ici les considérations de géométrie à connexion affine que nous avions avancées ([1]).

RELATIVITÉ. — *Sur la radiation gravitationnelle*. Note de M. **LOUIS BEL**, transmise par M. Georges Darmois.

Nous définissons un tenseur $T_{\alpha\beta,\lambda\mu}$, un scalaire $V(\vec{u})$ et un vecteur $\vec{P}(\vec{u})$ et nous montrons qu'ils jouent un rôle analogue à celui que jouent le tenseur de Maxwell, la densité d'énergie et le vecteur de Poynting dans l'étude de la radiation électromagnétique. Nous proposons une définition d'état de radiation gravitationnelle.

1. Soient V_4 la variété espace-temps de la Relativité générale, $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ ([1]) la métrique (hyperbolique normale), $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure. Considérons le tenseur

$$M_{\beta\gamma,\mu\nu} = R^{\alpha}{}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\mu} R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + R^{\alpha}{}_{\beta,}{}^{\lambda}{}_{\nu} R_{\alpha\gamma,\lambda\mu} \qquad (1)$$

$(M_{\beta\gamma,\mu\nu} = M_{\gamma\beta,\mu\nu} = M_{\beta\gamma,\nu\mu} = M_{\mu\nu,\beta\gamma})$. Nous supposons que les équations $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($\lambda = \text{Cte}$, $R_{\alpha\beta} = g^{\mu\nu} R_{\alpha\mu,\beta\nu}$) sont satisfaites. Ainsi

$$\nabla_\beta R^{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \qquad (2a)$$

$$R^{\alpha\beta,\lambda}{}_{\mu} R_{\alpha\beta,\lambda\nu} = 2A g_{\mu\nu} \quad (^2) \quad \left(A = \frac{1}{8} R^{\alpha\beta,\lambda\mu} R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\right). \qquad (2b)$$

D'après (1) et (2a) il vient

$$\nabla_\beta M^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = R^{\alpha\beta,\lambda}{}_\mu \nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + R^{\alpha\beta,\lambda}{}_\nu \nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\mu}.$$

Soit, compte tenu de l'antisymétrie par rapport à α et β, des identités de Bianchi ($\nabla_\beta R_{\alpha\gamma,\lambda\nu} + \nabla_\alpha R_{\gamma\beta,\lambda\nu} + \nabla_\gamma R_{\beta\alpha,\lambda\nu} = 0$) et de (2b) :

(3) $$\nabla_\beta M^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = g_{\mu\nu}\,\partial_\gamma A \qquad \left(\partial_\gamma \equiv \frac{\partial}{\partial x^\gamma}\right).$$

2. Considérons, maintenant, le tenseur

$$T_{\beta\gamma,\mu\nu} = g_{\beta\gamma} g_{\mu\nu} A - M_{\beta\gamma,\mu\nu}.$$

Nous trouvons d'après (3) :

(4) $$\nabla_\beta T^\beta{}_{\lambda,\mu\nu} = 0.$$

Soit $(\vec{e}_{(\alpha)})$ un repère orthonormé $(\vec{e}_0^{\,2} = 1)$. Si (H_{IJ}) (³) est la matrice des composantes de $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ pour ce repère, les sous-matrices (X_{ij}), (Y_{ij}), (Z_{ij}) telles que

$$(H_{IJ}) = \begin{pmatrix} X & Z \\ Z' & X \end{pmatrix} \qquad (Z', \text{ transposée de } Z)$$

sont les matrices des composantes d'espace de trois tenseurs associés à $\vec{e}_{(0)}$ (⁴). Les équations $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ entraînent $X = -Y$, $Z = Z'$. Le scalaire A devient

$$A = X_{ij} X^{ij} - Z_{ij} Z^{ij}.$$

Ainsi

(5) $$T_{00,00} = -X_{ij} X^{ij} - Z_{ij} Z^{ij} = -2V,$$

où V est un scalaire associé à $\vec{e}_{(0)}$ qui jouit de la propriété d'être positif ou nul et ceci seulement si $R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$ (⁴).

3. Supposons qu'on peut trouver au voisinage U d'un point x de V_4 un système de coordonnées tel que

$$ds^2 = (dx^0) + g_{ij}\,dx^i\,dx^j, \qquad 0 < |\partial_t g_{ij}| < \varepsilon_{ij} \qquad (x^0 = ct,\ \varepsilon_{ij} \text{ donnés}).$$

Soit W_3 une section d'espace supposée munie de la métrique $\hat{ds}^2 = \hat{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$ ($\hat{g}_{ij} = g_{ij}$). De la relation $\nabla_\alpha T^\alpha{}_{0,00} = 0$, il vient

(6a) $$\partial_t V = \frac{c}{2}\hat{\nabla}_i P^i + [g^{ik}\partial_t g_{ik} T^0{}_{0,00} - g^{jk}\partial_t g_{ik}(T^i{}_{j,00} + 2T^i{}_{0,j0})],$$

où $P^i \equiv T^i{}_{0,00}$. Si l'on suppose que les ε_{ij} sont suffisamment petits pour que le crochet soit négligeable en face du premier terme, on a, à cette approximation

(6b) $$\partial_t V = \frac{c}{2}\hat{\nabla}_i P^i$$

et en intégrant sur un volume C de W_3

$$(7)\qquad \partial_t \int_C V\sqrt{|\hat{g}|}\,dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 = \frac{c}{2}\int_{\partial C} P_{ij}\,dx^i \wedge dx^j \qquad \left(P_{ij} = \frac{1}{2}\hat{\eta}_{ijk}P^k\right),$$

$\hat{\eta}_{ijk}$ est la forme élément de volume dans W_3. Les résultats (4), (5), (6) et (7) nous montrent que *le tenseur* $T_{\beta\gamma,\mu\nu}$, *le scalaire* V *et le vecteur* $\vec{P}$ *jouent le rôle que jouent le tenseur de Maxwell, la densité d'énergie et le vecteur de Poynting* dans l'étude de la radiation électromagnétique.

4. Le vecteur $\vec{P}$, que nous venons de définir, et le scalaire V sont associés à une direction de temps. Soit, en général, $\vec{u}$ cette direction. Il est facile de vérifier que

$$P_\rho(\vec{u}) = (g_\rho^\mu - u_\rho u^\mu)T_{\beta\gamma,\mu\nu}u^\beta u^\gamma u^\nu, \qquad V(\vec{u}) = -\frac{1}{2}T_{\beta\gamma,\mu\nu}u^\beta u^\gamma u^\mu u^\nu.$$

Si $\vec{P}(\vec{u}) = 0$.

$$T_{\beta\gamma,\rho\lambda}u^\beta u^\gamma u^\lambda = -2Vu_\rho.$$

Nous montrons aussi que ceci entraîne que les matrices X et Z associées à $\vec{u}$ sont simultanément diagonalisables.

5. Toujours par analogie avec l'électromagnétisme nous proposons de dire qu'*il y a au voisinage* U *de x un état de radiation gravitationnelle si quel que soit* $\vec{u}(\vec{u}^2 = 1)$ *en x*, $\vec{P}(\vec{u})$ *est différent de zéro*. Supposons que $\lambda = 0$. Du paragraphe 4 il résulte que les cas 2 et 3 signalés par Petrov ([5]), caractérisent un tel état de radiation. Est particulièrement intéressant le cas où il existe un vecteur isotrope l^α tel que ([6]) :

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0, \qquad l_\alpha R_{\beta\gamma,\lambda\mu} + l_\beta R_{\lambda\alpha,\lambda\mu} + l_\gamma R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \qquad (R_{\alpha\beta} = 0).$$

(Cas particulier du cas 2 de Petrov). Dans ce cas on a

$$T_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 4\sigma^2 l_\alpha l_\beta l_\gamma l_\mu,$$

ce qui justifie de dire qu'il s'agit d'un cas « pur ».

([1]) $\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$; $i, j, \ldots = 1, 2, 3$.

([2]) LANCZOS, *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 842.

([3]) La correspondance entre indices α et I se fait conformément à la substitution

$$\begin{pmatrix} 23 & 31 & 12 & 10 & 20 & 30 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{pmatrix}.$$

([4]) BEL, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3015.

([5]) PÉTROV, *Sc. Not. Kazan. St. Univ.*, **114**, 1954, p. 55, *voir* aussi, PIRANI, *Phys. Rev.*, **105**, n° 3, 1957, p. 1089-1099.

([6]) LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 893.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Stabilité et isochronisme dans les cyclotrons à champ étoilé.* Note de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par champ (magnétique) étoilé d'un accélérateur circulaire nous entendons tout champ qui possède, autour de l'axe de l'aimant, une symétrie de répétition, c'est-à-dire une période $2\pi/N$ en l'azimuth, sans être de révolution.

Pour un tel champ, on peut trouver un critère général de la stabilité des petits mouvements autour des trajectoires d'équilibre (trajectoires fermées afférentes aux différentes vitesses v) si l'on use des deux moyens suivants :

a. le plan médian est rapporté à un système de coordonnées curvilignes orthogonales (ν, σ), la famille $\nu = \text{Cte}$ étant celle des trajectoires d'équilibre, la famille $\sigma = \text{Cte}$ celle de leurs trajectoires orthogonales (« rayons »). Le réseau ainsi tracé est défini par la métrique généralisée $dS^2 = E^2\,d\nu^2 + G^2\,d\sigma^2$; cette métrique est soumise à une condition euclidienne qu'on peut écrire, en termes de géométrie :

$$\text{(E)} \qquad \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{d\rho}{dn} - 1\right) = \frac{1}{a^2}\left(\frac{da}{ds} + 1\right),$$

s étant l'abscisse curviligne, ρ le rayon de courbure sur la trajectoire d'équilibre, n et a les éléments correspondants sur un rayon ;

b. on introduit le paramètre k, incrément logarithmique de la quantité de mouvement relativiste mv (mv est fonction de ν seulement) :

$$k = \frac{1}{mv}\frac{d(mv)}{d\nu} = \frac{1}{1-\beta^2}\frac{1}{v}\frac{dv}{d\nu}.$$

Cette prise du problème fait des équations (linéaires) des petits mouvements horizontaux et verticaux des équations de Sturm-Liouville, dont les méthodes de Sturm permettent de dégager aisément les critères de stabilité.

Les résultats de l'étude sont les suivants :

1° La stabilité est caractérisée par la double condition

$$k_1 = 0 < k < k_2,$$

l'inégalité de gauche répondant de la stabilité horizontale, celle de droite de la stabilité verticale ;

2° On peut obtenir des limites inférieures utilisables de k_2, dont une des plus intéressantes est donnée par

$$(1) \qquad k_2 \oint \frac{1}{E}\frac{ds}{\rho} = \oint \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{a^2}\right) ds \qquad \text{ou aussi} \quad = \oint \frac{d\rho}{dn}\frac{ds}{\rho^2},$$

le signe $\oint$ désignant l'intégrale sur un tour complet de trajectoire.

3° On peut définir un facteur de convergence forte comme le rapport k_2/k'_2

du k_2 d'une trajectoire d'équilibre donnée au k'_2 d'une trajectoire circulaire de même périmètre l appartenant à un réseau de trajectoires circulaires. Ce facteur est

$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{l \oint \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{a^2}\right) ds}{\frac{dl}{d\nu} \oint \frac{1}{\mathrm{E}} \frac{ds}{\rho}}.$$

Une application immédiate à un rayon de courbure ρ développable en série de Fourier fait comprendre pourquoi le champ étoilé donne un facteur de convergence forte supérieur à 1.

4° On définit de même un facteur de compatibilité entre l'isochronisme et la stabilité. En prenant $\delta l/l = \delta v/v$ et en y joignant l'équation $k = k_2/p\ (p < 1)$ de la stabilité on obtient

$$\frac{p}{1-\beta^2} = \frac{k_2}{k'_2}.$$

Pour que la compatibilité existe (avec $p > 1$ pour la stabilité et avec $\beta \neq 0$) il faut que le facteur de convergence forte soit supérieur à 1. En d'autres termes compatibilité et convergence forte peuvent être caractérisées par le même nombre.

5° Des expressions telles que (1) permettent de reconnaître l'influence du nombre N des secteurs de périodicité du champ étoilé. Schématiquement N agit par l'intermédiaire de E et a, mais non de ρ ; mais la question est en réalité rendue plus complexe par le fait de la condition euclidienne (E).

6° Des expressions telles que (1) permettent également de donner une explication simple de l'effet connu sous le nom « d'effet de bord ». Mais il faut à ce propos remarquer qu'on ne peut en réalité localiser aucun effet, la stabilité étant une résultante globale fournie par une intégrale.

La méthode décrite aux paragraphes *a* et *b* semble pouvoir s'appliquer à l'étude du couplage des oscillations et au calcul des marges de construction.

Enfin les résultats énoncés ci-dessus fournissent une marche rationnelle pour le projet d'un cyclotron à champ étoilé. Les résultats concernant la stabilité et la convergence forte s'appliquent également aux synchrotrons.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'introduction des opérateurs habillés en théorie quantique des champs.* Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec certaines hypothèses sur les spectres des hamiltoniens, sont construits les vecteurs représentant les particules physiques. On en déduit une définition des élements de matrice de la matrice S ne faisant plus intervenir que les opérateurs de création et d'annihilation des particules physiques.

Considérons un système quantique décrit par l'hamiltonien :

$$(1) \qquad \mathcal{H} = H_0 + H$$

où H_0 est l'hamiltonien libre, H l'interaction. S'il y a lieu d'effectuer des renormalisations de masse, nous inclurons les contre-termes dans H. Nous supposerons enfin que le spectre de H_0 est continu, ainsi que celui de $\mathcal{H}$ (absence d'états liés).

Soient $|i>$ les vecteurs propres de H_0 avec :

$$H_0|i> = E_i|i>.$$

Il résulte de la convention faite sur les renormalisations de masse que les E_i sont les valeurs observables de l'énergie.

Étudions les vecteurs :

$$(2) \qquad \psi_i(t) = \exp(-iH_0 t)\,U(t, -\infty)|i>$$

où $U(t, -\infty)$ est l'opérateur d'évolution en représentation d'interaction tel que $U(-\infty, -\infty) = 1$.

D'une part :

$$(3) \qquad i\frac{d}{dt}\psi_i(t) = \mathcal{H}\psi_i(t).$$

D'autre part en utilisant la méthode de perturbation :

$$(4) \qquad \psi_i(t) = \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[iH_0(t-t_1)]\,H\exp[iH_0(t_2-t_1)]\ldots \times \exp[iH_0(t_n-t_{n-1})\,H\exp(-it_n E_i)|i>.$$

En effectuant dans le terme général du second membre le changement de variables suivant :

$$u_n = t_n - t_{n-1}, \qquad u_{n-1} = t_{n-1} - t_{n-2}, \quad \ldots, \quad u_1 = t - t_1$$

(4) s'écrit :

$$(5) \qquad \psi_i(t) = \exp(-iE_i t)|i\gg$$

$$(6) \qquad |i\gg = \sum_n (-i)^n \int_{-\infty}^{0} du_1 \ldots \int_{-\infty}^{0} du_n \exp[iu_1(H_0 - E_i)]\,H\exp[iu_2(H_0 - E_i)]\,H\ldots \times \exp[iu_n(H_0 - E_i)]\,H|i> = U(0, -\infty)|i>.$$

Comme nous avons convenu d'inclure dans H les renormalisations de masse, si nécessaire, chacun des termes de (6) a un sens défini, en supposant tout au moins qu'aucune difficulté n'est soulevée par les intégrations sur les états intermédiaires.

Nous voyons alors par (3) que $|i\gg$ est vecteur propre de l'hamiltonien total, la valeur propre étant l'énergie observable E_i. Calculons par ailleurs, le

vecteur initial (ingoing) d'énergie E_i. Il est défini par

$$|i>_{in} = \lim_{t \to -\infty} \exp(-itE_i)\exp(it\mathcal{H})\,|i> = \sum_j \exp(it(E_j - E_i))\,|j\gg\ll j|\,i>$$

car $U(o, -\infty)$ est unitaire, étant donné l'absence d'états liés pour $\mathcal{H}$ et donc les $|i\gg$ forment une base complète.

Par application de (6) et de la relation

$$\exp[-it(E_i - E_j)]\int_{-\infty}^{0} du \exp[-iu(E_i - E_j)] = \int_{-\infty} du \exp[-iu(E_i - E_j)]$$

il vient

(7) $$|i>_{in} = |i\gg.$$

Les $|i\gg$ représentent donc les particules physiques ([2]) (particules habillées). La définition des vecteurs finaux (outgoing) se fait sans difficulté suivant les mêmes lignes et l'on retrouve la définition de la matrice S donnée par Möller ([1]), en notant que la matrice d'onde est ici $U(o, -\infty)$.

Si, comme il est habituel en théorie des champs, une particule d'espèce i, de moment $\vec{k}$, est engendrée par l'action d'un opérateur de création $a_i^*(\vec{k})$ sur le vide de H_0, une particule physique d'espèce i, de moment $\vec{k}$, sera engendrée par l'action sur le vide physique $U(o, -\infty)\,|o>$ d'un opérateur

(8) $$A_i^*(\vec{k}) = U(o, -\infty)\,a_i^*(\vec{k})\,U(o, -\infty)^*$$

et l'on aura

(9) $$\mathcal{H} = \sum \int d\vec{k}\,\omega_i(\vec{k})\,A_i^*(\vec{k})\,A_i(\vec{k}),$$

où $\omega_i(\vec{k})$ est l'énergie d'une particule d'espèce i, de moment $\vec{k}$. Il est clair par (8) que les $A_i^*(\vec{k})$ et leurs conjugués vérifient les mêmes relations de commutation (d'anticommutation) que les $a_i^*(\vec{k})$ et leurs conjugués;

Écrivons les $A_i^*(\vec{k})$ sous la forme ([3])

(10) $$A_i^*(\vec{k}) = c_i(\vec{k})\,a_i^*(\vec{k}) + \sum_{(n)} \int [d\vec{k}_j^i][d\vec{l}_{j'}^{i'}]\,F_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}])\,[a_i^*(\vec{k}_j^i)]\,[a_{i'}(\vec{l}_{j'}^{i'})]$$

$[\vec{k}_j^i]$ étant une notation condensée pour l'ensemble de variables $\vec{k}_1^1, \ldots, \vec{k}_{n_1}^1, \vec{k}_1^2, \ldots, \vec{k}_{n_2}^2, \ldots, \vec{k}_1^N, \ldots, \vec{k}_{n_N}^N$ (N, nombre des différentes espèces de particules). De même $[\vec{l}_{j'}^{i'}]$ représente l'ensemble des variables $\vec{l}_1^1; \ldots, \vec{l}_{n'_1}^1, \vec{l}_1^2, \ldots, \vec{l}_{n'_2}^2, \ldots, \vec{l}_1^N, \ldots, \vec{l}_{n'_N}^N$. La notation $[a_i^*(\vec{k}_j^i)]$ est utilisée pour $a_1^*(\vec{k}_1^1) \ldots a_1^*(\vec{k}_{n_1}^1) \ldots$

$a_N^*(\vec{k}_1^N) \ldots a_N^*(\vec{k}_{n_N}^N)$ et (n) note l'ensemble des nombres $n_1, n'_1, n_2, n'_2, \ldots, n_N, n'_N$. La valeur de $c_i(\vec{k})$ est obtenue en exprimant que $A_i^*(k)|o\rangle\rangle$ est normé à l'unité. Ceci étant, il résulte de l'égalité

$$\left[\mathcal{H}, A_i^*(\vec{k})\right] = \omega_i(\vec{k}) A_i^*(\vec{k}),$$

que les $F_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}])$ sont de la forme

$$(11)\quad F_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}]) = \left(\omega_i(\vec{k}) - \sum_{ij} \omega_i(\vec{k}_j^i) + \sum_{i'j'} \omega_{i'}(\vec{l}_{j'}^{i'}) + i\varepsilon\right)^{-1} f_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}]).$$

En utilisant, pour $t \to +\infty$, l'identité

$$\exp\left(-it\omega_i(\vec{k})\right) \exp(i\mathcal{H}t) A_i^*(\vec{k}) \exp(-i\mathcal{H}t) = A_i^*(\vec{k}),$$

il vient, en notant $\mathfrak{A}_i^*(\vec{k})$, $\mathfrak{A}_i(\vec{k})$ les opérateurs finaux (outgoing) de création et d'annihilation d'une particule d'espèce i, de moment k,

$$A_i^*(\vec{k}) = c_i(\vec{k}) \mathfrak{A}_i^*(\vec{k}) + 2\pi \sum_{(n)} \int [d\vec{k}_j^i][d\vec{l}_{j'}^{i'}] \delta\left(\omega_i(\vec{k}) - \sum_{ij} \omega_i(\vec{k}_j^i) + \sum_{i'j'} \omega_{i'}(\vec{l}_{j'}^{i'})\right)$$
$$\times f_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}]) [\mathfrak{A}_i^*(\vec{k}_j^i)] [\mathfrak{A}_{i'}(\vec{l}_{j'}^{i'})],$$

d'où il suit que les éléments de matrice de la matrice S entre états physiques réels (construits à partir des opérateurs de création initiaux et finaux des particules habillées) s'expriment à partir des $f_i^{(n)}(\vec{k}, [\vec{k}_j^i], [\vec{l}_{j'}^{i'}])$, sans qu'il soit nécessaire de calculer effectivement $U(o, -\infty)|o\rangle\rangle$. Autrement dit, à ce stade, a été éliminée toute intervention des opérateurs de création et d'annihilation des particules nues.

(1) MÖLLER, *Det. Kgl. Danske, Vid. Gesells*, 22, n° 19, 1946.
(2) *Cf.* SCHWEBER, *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 397.
(3) *Cf.* EKSTEIN, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 1017.

MAGNÉTISME. — *Quelques propriétés des grenats mixtes de dysprosium-yttrium, de dysprosium-gadolinium et de dysprosium-erbium.* Note (*) de MM. **Gérard Villers** et **Jean Loriers**, présentée par M. Louis Néel.

On donne les valeurs des paramètres de la maille cristalline, des points de Curie et des points de compensation de grenats mixtes de dysprosium définis par la relation moléculaire $5Fe_2O_3$, xYt_2O_3, $(3-x)Dy_2O_3$, dans laquelle Yt désigne soit l'yttrium, soit le gadolinium, soit l'erbium. Les points de compensation de ces grenats sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Dans une Note antérieure [1], nous avons défini une famille de grenats ferromagnétiques par la relation moléculaire $5\,Fe_2O_3\,x\,Yt_2O_3$, $(3-x)\,Yt'_2O_3$, dans laquelle Yt et Yt′ désignaient deux terres rares de la série yttrique, x étant compris entre o et 3, et nous avons décrit, à titre d'exemple, quelques propriétés des grenats mixtes de gadolinium-yttrium et de gadolinium-erbium.

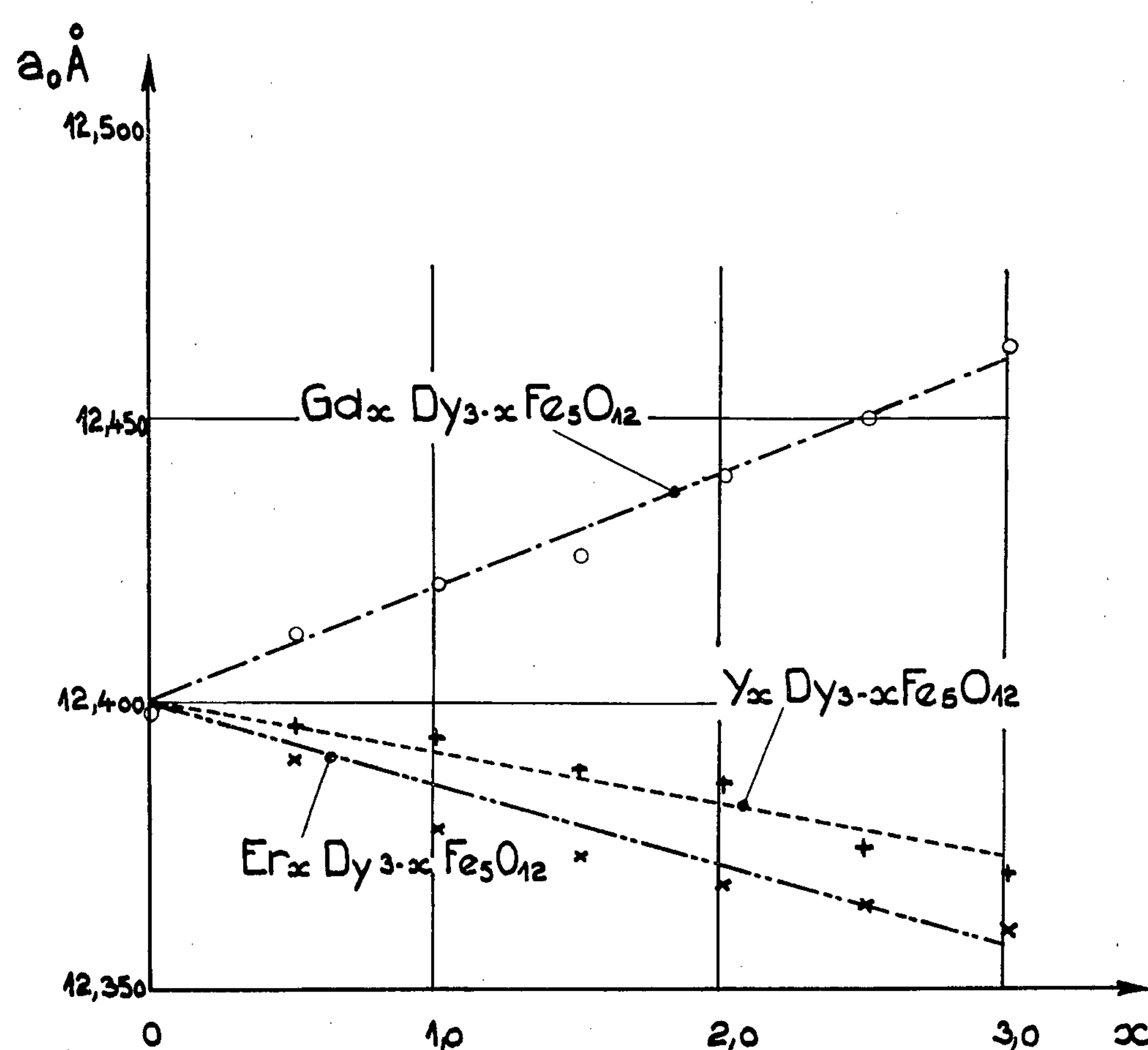


Fig. 1.

Dans la présente Note, nous généralisons ces résultats aux grenats de dysprosium-gadolinium, dysprosium-yttrium, dysprosium-erbium, répondant à la même relation moléculaire.

Les trois séries de grenats mixtes ont été préparées par coprécipitation à partir de solutions mères de sels purs, suivant la méthode déjà décrite [1]. Nous avons déterminé, sur ces grenats, la valeur du paramètre de la maille cristalline, la température de Curie, et celle du point de compensation.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations du paramètre a_0 de la maille cristalline cubique en fonction de x [2]. On remarque que les paramètres décroissent régulièrement depuis le grenat de dysprosium jusqu'aux grenats d'yttrium et d'erbium; par contre, la substitution du gadolinium au dysprosium a pour effet d'augmenter a_0. Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec la dimension des rayons ioniques des ions substituants.

Les courbes de la figure 2 donnent les variations des points de Curie θ_f °K en fonction de x. Ces derniers, tout comme dans la variation des paramètres,

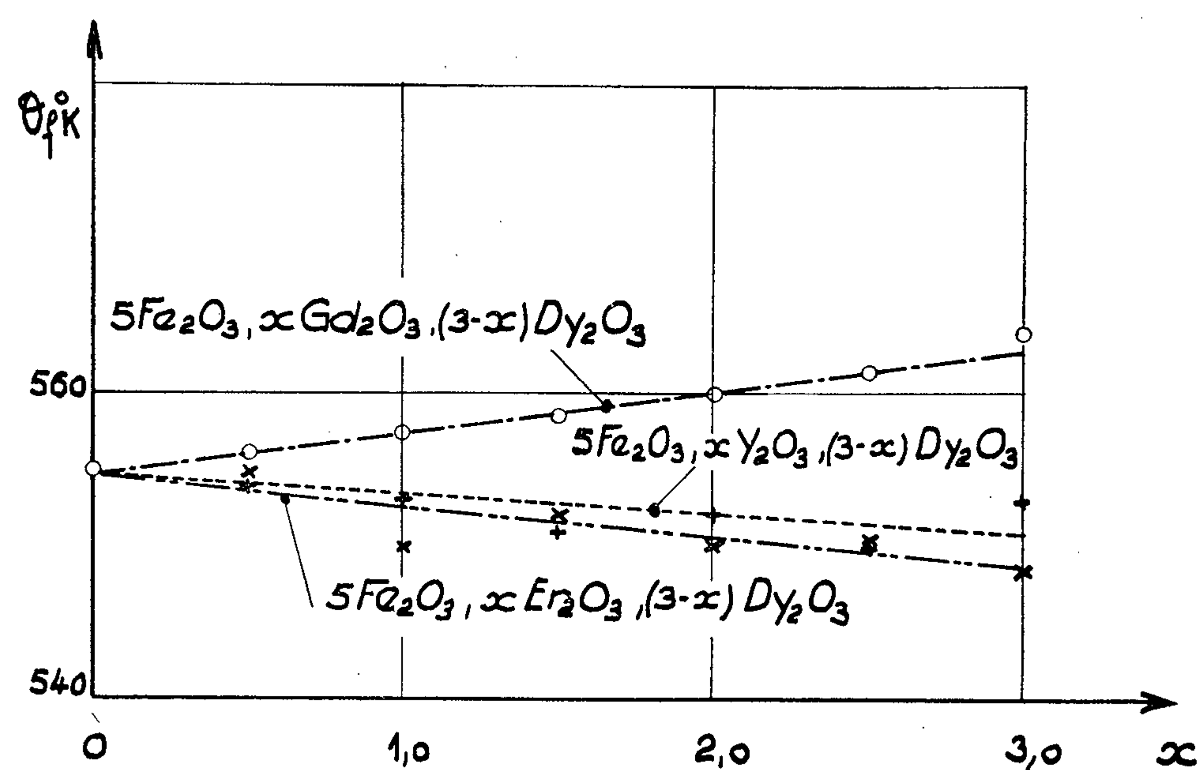


Fig. 2.

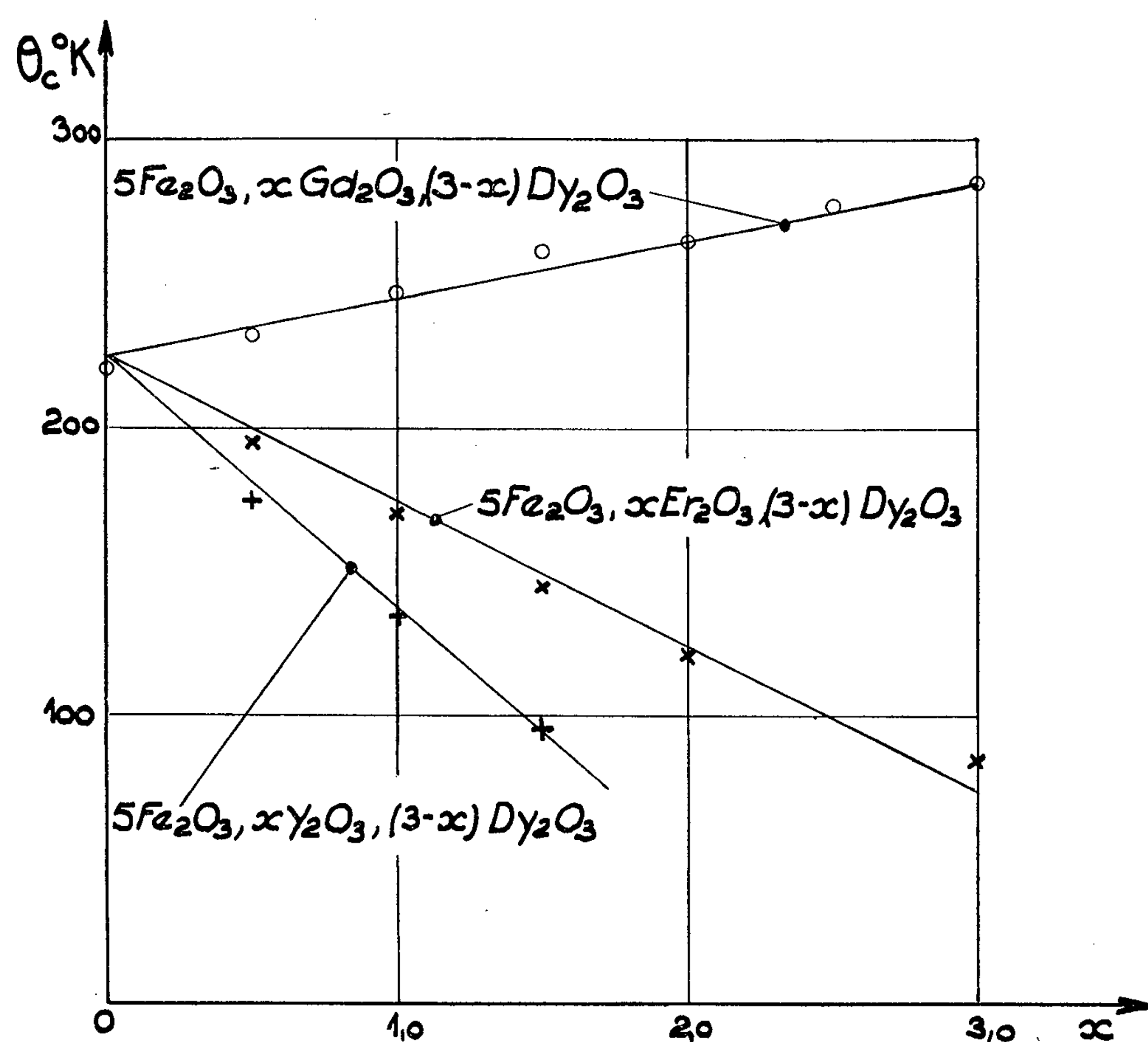


Fig. 3.

décroissent depuis le grenat de dysprosium pur jusqu'aux grenats d'yttrium et d'erbium; ils augmentent lorsque les ions Dy^{3+} sont substitués par des ions Gd^{3+}. Ces conclusions confirment le fait que les points de Curie sont d'autant plus élevés que le paramètre de la maille cristalline est plus grand;

nous avions d'ailleurs obtenu des résultats analogues dans l'étude des grenats mixtes de gadolinium-erbium et de gadolinium-yttrium (1).

Sur la figure 3, sont portées les variations de la température des points de compensation θ_c°K en fonction de x. On remarque que θ_c diminue depuis 220° K, température de compensation correspondant au grenat de dysprosium pur, jusqu'à 84° K, représentant celui du grenat d'erbium. On observe également une décroissance de θ_c pour les grenats mixtes de dysprosium-yttrium (notre appareillage actuel ne nous a pas permis de tracer la portion de courbe correspondant aux concentrations en yttrium, $> 1,5$ pour lesquelles le point de compensation est rejeté vers des températures trop basses).

Par contre, θ_c augmente de 220° K jusqu'à 285° K pour les grenats mixtes de dysprosium-gadolinium.

La variation des points de compensation en fonction de la concentration x en Gd^{3+}, Y^{3+} ou Er^{3+} peut s'interpréter par une hypothèse analogue à celle que nous avons exposée dans la Note précédente (1). En appliquant le même raisonnement, nous avons calculé les aimantations spontanées de chaque sous-réseau en fonction de la température absolue et nous en avons déduit les variations de θ_c °K $= f(x)$. Ces variations sont représentées par les droites en trait fin de la figure 3; les points expérimentaux se placent convenablement sur les courbes théoriques.

Dans un travail ultérieur, nous publierons les résultats obtenus sur des grenats mixtes plus complexes définis par la relation moléculaire : $5\,Fe_2O_3, x\,Yt_2O_3, 3\,Yt'_2\,O_3, [(3 - (x+z)]\,Yt''_2O_3$, expression dans laquelle Yt, Yt′, Yt″ représentent trois terres rares.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) G. Villers, J. Loriers et Mlle C. Claudel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(2) Ces paramètres ont été déterminés au Laboratoire de Cristallographie appliquée de Bellevue.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps solide et Laboratoire des Terres Rares, Bellevue.*)

OPTIQUE. — *Constantes optiques de quelques couches minces d'or.*
Note (*) de M. **Roger Philip**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a déterminé, par la méthode graphique de Malé, les constantes optiques de couches minces d'or et l'on a étudié leurs variations en fonction de l'épaisseur de ces couches.

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés optiques de couches minces d'or pour les radiations de longueurs d'onde 5 085, 4 358

et 2 967 Å. Dix-huit couches minces, obtenues par évaporation thermique dans un vide voisin de 10^{-5} mm Hg, ont été étudiées; leurs épaisseurs, obtenues par pesée, s'échelonnent de 0,6 à 95 mμ. L'or à évaporer est placé dans une nacelle en molybdène. Les couches minces sont déposées simultanément, comme il a déjà été indiqué [1], sur une lame d'étalon de Perot-Fabry en quartz, sur une lame à faces planes et parallèles en quartz également et sur une lamelle couvre-objet de microscope.

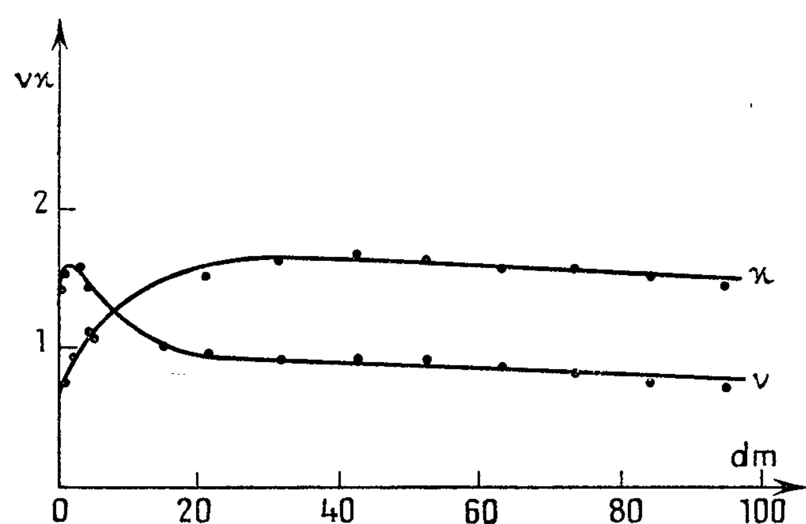


Fig. 1.

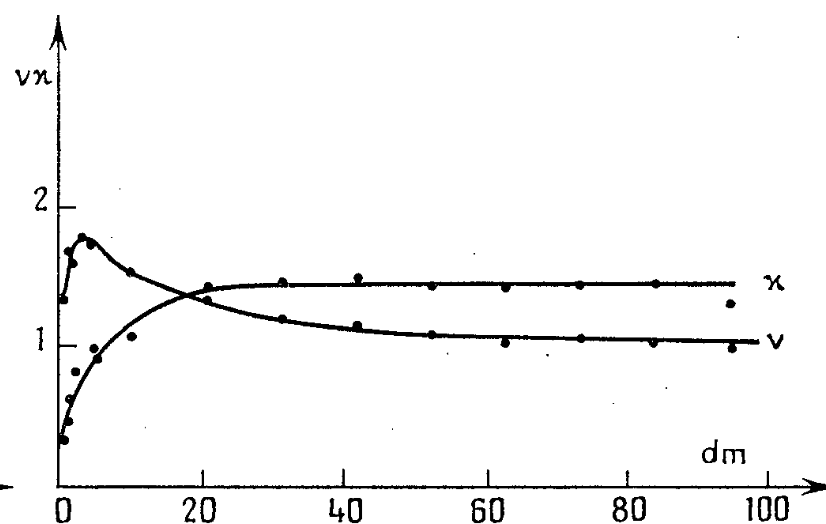


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour λ = 5 085 Å.

Fig. 2. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour λ = 4 358 Å.

La mesure des facteurs de réflexion et de transmission ainsi que les mesures de variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal sont effectuées sur la lame d'étalon de Perot-Fabry, les mesures de variations de phase lors de la réflexion d'une onde lumineuse dans le quartz sur le métal sont effectuées sur la lame à faces planes et parallèles.

Un disque, genre disque de Talbot, nous a permis d'obtenir simultanément et dans des conditions rigoureusement identiques neuf lames d'or dont les épaisseurs croissaient en progression arithmétique. Deux évaporations seulement ont donc été nécessaires pour tracer l'ensemble de nos courbes. Une première évaporation conduite à la vitesse de 3 mμ à la minute nous a permis d'obtenir des couches très minces d'or d'épaisseurs comprises entre 0,6 et 5,3 mμ. Ces couches nous ont permis en particulier de localiser de façon très précise le minimum du facteur de réflexion côté quartz R′, les variations de pente du facteur de transmission T, du facteur de réflexion côté air R et des coefficients d'absorption

$$A = 1 - R - T \qquad \text{et} \qquad A' = 1 - R' - T.$$

Une deuxième évaporation effectuée sensiblement dans les mêmes conditions nous a fourni des couches minces d'or d'épaisseurs comprises entre 10,5

et 95 mμ. Les couches minces obtenues au cours de ces deux évaporations paraissent avoir une structure analogue comme le montrent les relations de Wolter, d'une part, et la continuité des courbes obtenues, d'autre part.

Les mesures des facteurs de réflexion et de transmission ont été effectuées suivant une méthode déjà décrite ([2]) à l'aide d'un photomètre dont le récepteur est une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons du type RCA. Les mesures de variations de phase ont été effectuées à l'aide d'une méthode classique déjà décrite ([3]) utilisant la mesure des diamètres d'anneaux de Perot-Fabry. L'ensemble des résultats des mesures des facteurs de réflexion, de transmission et des variations de phase nous a permis, à l'aide d'une méthode graphique mise au point par D. Malé ([4]),

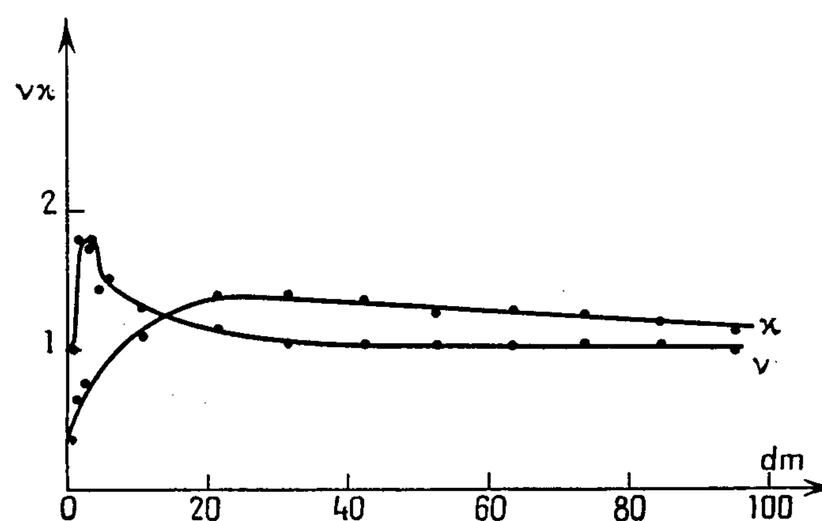


Fig. 3. — Courbes donnant les variations de ν et de χ en fonction de l'épaisseur massique exprimée en millimicrons pour λ = 2 967 Å.

de déterminer simultanément l'épaisseur réelle et les indices de réfraction ν et d'extinction χ des couches étudiées. Connaissant cette épaisseur réelle d_r et l'épaisseur massique d_m on peut calculer le coefficient de remplissage

$$q = \frac{d_m}{d_r}.$$

L'épaisseur massique s'obtient par pesée, avant et après projection, de la lamelle couvre-objet de microscope; on admet en la calculant que la densité de l'or en couche mince est égale à celle du métal massif, soit 19,3; on sait que ceci ne constitue qu'une approximation commode.

Les courbes et le tableau ci-joints résument les résultats obtenus. On peut remarquer que les courbes représentant la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur massique présentent un maximum très aigu, déjà plusieurs fois constaté, pour une épaisseur (déduite d'une pesée) très voisine de 2 à 3 mμ. A partir d'une épaisseur de 30 à 40 mμ et jusqu'à 100 mμ, l'indice de réfraction ν ne décroît plus que très lentement; il devient inférieur à l'unité pour la radiation de longueur d'onde 5 085 Å et très sensiblement voisin de l'unité pour les deux autres radiations.

Les courbes représentant la variation de l'indice d'extinction χ en fonction de l'épaisseur massique présentent aussi toutes trois, un maximum plus ou moins marqué. Ce maximum est atteint pour une épaisseur comprise entre 30 et 50 mμ, donc très nettement supérieure à celle qui donne le maximum correspondant de ν. Le maximum de χ peut être, suivant la longueur d'onde, supérieur ou inférieur à celui de ν; par contre, pour les plus grandes épaisseurs étudiées ici, χ reste, semble-t-il, toujours supérieur à ν et les deux courbes relatives à ν et à χ pour une même longueur d'onde sont sensiblement parallèles. On peut remarquer aussi que, pour chacune de ces grandes épaisseurs, les valeurs de $\chi - \nu$ toujours positives diminuent avec la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Le coefficient de remplissage des lames étudiées tend vers l'unité, mais il n'est supérieur à 0,90 que pour des couches minces, dont l'épaisseur déduite d'une pesée est supérieure à 50 mμ environ. Pour l'argent, J. Trompette et R. Philip [5] ont trouvé que le même résultat était atteint pour des épaisseurs de l'ordre de 20 mμ. Il semble donc que, si l'on observe des couches minces d'épaisseurs croissantes, on se rapproche plus rapidement des constantes du métal massif pour l'argent que pour l'or dans les conditions de projection utilisées.

d_m	d_r		5085 Å.		4358 Å.		2967 Å.	
(mμ).	(mμ).	q.	ν.	χ.	ν.	χ.	ν.	χ.
0,6	5,45	0,11	1,40	0,30	1,30	0,30	1	0,35
1,2	6,20	0,19	1,50	0,75	1,65	0,45	1,02	0,65
1,8	6,40	0,28	1,65	1,0	1,55	0,60	1,80	0,60
2,35	7,55	0,31	1,50	0,95	1,75	0,80	1,75	0,75
2,95	8,4	0,35	1,45	1,05	1,75	0,90	1,75	0,80
3,5	9,15	0,38	1,55	1,05	1,70	0,90	1,80	0,85
4,1	9,70	0,42	1,50	1,20	1,75	0,95	1,70	0,85
4,7	11,30	0,42	1,45	1,10	1,70	0,95	1,45	0,90
5,3	12,15	0,44	1,45	1,05	1,70	0,90	1,50	0,85
10,55	19,15	0,58	1	1,20	1,50	1,05	1,30	1,10
21,1	26,60	0,79	0,95	1,50	1,30	1,40	1,15	1,40
31,7	38,4	0,82	0,90	1,60	1,15	1,40	1,05	1,40
42,2	47,65	0,89	0,90	1,65	1,10	1,45	1,05	1,35
52,8	57,65	0,92	0,90	1,60	1,05	1,40	1,05	1,25
63,3	68,3	0,93	0,85	1,55	1,00	1,40	1,05	1,30
73,9	77,95	0,94	0,80	1,55	1,03	1,40	1,05	1,25
84,4	88,8	0,95	0,75	1,50	1,00	1,40	1,05	1,20
95,0	98,05	0,97	0,70	1,45	0,95	1,25	1,0	1,15

On a pris pour épaisseur réelle d_r et pour coefficient de remplissage q la moyenne des résultats obtenus pour ces trois longueurs d'onde.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) D. MALE, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

([2]) J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 124.
([3]) P. Rouard, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.
([4]) D. Male, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 565 et *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.
([5]) J. Trompette et R. Philip, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 627.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de quelques sels de l'acide sélénieux par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge.* Note de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres d'absorption infrarouge des sélénites métalliques ont permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. Les ions sélénieux semblent former des pyramides SeO_3 de symétrie C_{3v}.

Notre étude a porté sur quelques sels de l'acide sélénieux.

Le sélénite neutre de sodium s'obtient par neutralisation de l'acide sélénieux par la soude. La solution obtenue est à pH 10,45 et laisse déposer des cristaux de sel anhydre Na_2SeO_3. La courbe de thermolyse de ce dernier, réalisée à l'aide d'une thermobalance Chévenard, montre qu'il est stable jusqu'à 650°. Il s'oxyde alors en séléniate de sodium.

Le sélénite acide de sodium, $NaHSeO_3$, cristallise anhydre à partir d'une solution renfermant une mole de soude et une mole d'acide sélénieux (pH 5,3). Chauffé, il perd entre 100 et 230° une demi-mole d'eau par mole de $NaHSeO_3$, et se transforme en pyrosélénite $Na_2Se_2O_5$, suivant la réaction



$$2\,NaHSeO_3 \rightarrow Na_2Se_2O_5 + H_2O.$$

Ce pyrosélénite est stable entre 230 et 400°. Laissé à l'air humide il se transforme en sélénite acide $NaHSeO_3$. Chauffé au-delà de 400°, il se décompose et conduit au sélénite neutre qui s'oxyde en séléniate de sodium.

On observe d'autre part que les cristaux et les solutions de sélénite neutre de sodium s'altèrent par hydrolyse. Le pH des solutions diminue jusque vers 8. La courbe de thermolyse est très voisine de celle du sélénite acide de sodium. On a alors un mélange de sélénite neutre et de sélénite acide.

Les sélénites neutre et acide de potassium, K_2SeO_3 et $KHSeO_3$ s'obtiennent par neutralisation de l'acide sélénieux par la potasse, les pH respectifs des solutions étant 10,5 et 5,5. Ces deux sels sont très déliquescents, et les cristaux de K_2SeO_3 semblent s'hydrolyser très facilement.

Les autres sélénites que nous avons étudiés sont en général insolubles. Nous les avons obtenus par double décomposition entre le sélénite de sodium (ou l'acide sélénieux) et un sel métallique. La plupart sont anhydres. Par dissolution dans l'acide sélénieux d'oxyde ou de carbonate, on obtient les pyrosélénites, en particulier ceux de calcium et de baryum, $CaSe_2O_5, 2\,H_2O$ et $BaSe_2O_5$.

Nous avons analysé chimiquement les sélénites : d'argent Ag_2SeO_3, de

calcium $CaSeO_3$, H_2O et $CaSe_2O_5$, $2H_2O$, de baryum $BaSeO_3$ et $BaSe_2O_5$, de magnésium $MgSeO_3$, $6H_2O$, de zinc $ZnSeO_3$, H_2O, de cuivre $CuSeO_3$, de plomb $PbSeO_3$, de cobalt $CoSeO_3$, H_2O.

Parmi eux, seul le sélénite de calcium $CaSeO_3$, H_2O reste stable à la chaleur. Il perd une molécule d'eau vers 185° et ne se décompose pas si on le chauffe jusqu'à 1 000°. Le sélénite de baryum s'oxyde en séléniate vers 650°. Tous les autres sont beaucoup moins stables, et, après perte de leur eau de cristallisation, se décomposent à des températures plus ou moins élevées, et conduisent à l'oxyde ou au métal, avec parfois dépôt de sélénium.

Le pyrosélénite de baryum est stable jusqu'à 380°. Il se décompose alors et conduit au sélénite neutre de baryum vers 500°. Celui-ci s'oxyde ensuite en séléniate. Le pyrosélénite de calcium conduit également par chauffage au sélénite neutre de calcium.

Les courbes de thermolyse ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique, entre 20 et 1 000°.

Nous avons d'autre part étudié les spectres d'absorption infrarouge des sélénites métalliques entre 300 et 1 800 cm^{-1}. L'appareil utilisé est un spectromètre « Perkin-Elmer 12C », muni d'un prisme en bromure de césium ou en chlorure de sodium.

Les spectres ont été enregistrés à l'état de poudre, mélangée à de la vaseline. Nous avons eu des résultats parfois médiocres entre 700 et 1 800 cm^{-1}, car les cuves ont dû être effectuées sans vaseline, dont les bandes se superposent à celles des sélénites.

C. S. Venkateswaran ([1]) a étudié les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses de Na_2SeO_3 et $NaHSeO_3$:

Na_2SeO_3..........	375	598	734	806	862	cm^{-1}
$NaHSeO_3$..........	335	603	–	–	862	cm^{-1}

mais il y a vraisemblablement hydrolyse de Na_2SeO_3, et toutes les bandes fournies ne se rapportent pas à l'ion SeO_3^{--}.

De son côté, H. Siebert ([2]) réalise le spectre de diffusion Raman d'une solution aqueuse de Na_2SeO_3 et fournit les nombres suivants :

374	432	737	807	cm^{-1}
ν_4	ν_2	ν_3	ν_1	

Il admet que les ions SeO_3^{--} se présentent sous forme de pyramides de symétrie C_{3v}. Dans cette hypothèse, on doit trouver quatre vibrations fondamentales, ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4, toutes actives en absorption et en diffusion.

Le spectre d'absorption infrarouge du sélénite de sodium s'accorde bien avec le spectre Raman. Nous obtenons en effet, pour le sel de sodium soigneusement exempt de $NaHSeO_3$, les nombres suivants :

387 449 740 788 cm^{-1}.

Lorsqu'il est souillé de $NaHSeO_3$ par hydrolyse, il présente des bandes supplémentaires à 608, 825-835 et 848 cm^{-1}, qu'on retrouve dans le spectre de $NaHSeO_3$ (les bandes de 600 et 862 cm^{-1} indiquées par Venkateswaran sont sûrement dues à $NaHSeO_3$).

Les autres sélénites présentent les bandes consignées dans le tableau suivant :

$MgSeO_3$, $6H_2O$...	396	412	457	517	673	740		806		927	
$CaSeO_3$, H_2O.....	375	418	430	456	629	713		784		843	
$BaSeO_3$..........	376	409	453		616	737	765	802			
$CuSeO_3$..........	353	427	461		567	714		774		900	933
Ag_2SeO_3.........	386		441		692	727		783	790		
$ZnSeO_3$, H_2O.....			455			767		799		837	847
$CoSeO_3$, H_2O.....				Mauvais spectre							
$PbSeO_3$..........	394	442	457		684	734	759	790			

Parmi les quatre vibrations que nous devons attendre en faisant l'hypothèse de la symétrie C_{3v}, deux sont doubles dégénérées. Mais il faut tenir compte du fait que les spectres sont réalisés sur solide et non en solution. Il peut y avoir couplage des molécules contenues dans la maille cristalline, et dédoublement des vibrations dégénérées.

On peut dans l'ensemble reconnaître les quatre vibrations suivantes :

$$\begin{matrix} 380 & 440 & 730 & 800\ \text{cm}^{-1} \\ \nu_4 & \nu_2 & \nu_3 & \nu_1 \end{matrix}$$

avec parfois dédoublement des vibrations dégénérées.

On observe dans le tableau un certain nombre de bandes supplémentaires, en particulier entre 600 et 700 cm^{-1}, et entre 850 et 900 cm^{-1}. Ces bandes sont assez faibles en général. Elles pourraient être dues à des impuretés à l'état de traces. Par analogie avec le sélénite de sodium, on pourrait penser à des traces de sélénites acides. Une oxydation partielle en séléniate ne paraît pas très probable, les sélénites ayant en général tendance à être réduits, avec libération de sélénium rouge. Dans ce dernier cas, le sélénium formé pourrait réagir sur le sélénite et former un composé analogue aux dithionites. On pourrait peut-être interpréter d'autre part la bande située vers 6-700 cm^{-1} par une combinaison entre la vibration ν_2 de 440 cm^{-1} et une vibration du réseau cristallin, située entre 175 et 220 cm^{-1}, en dehors de notre domaine d'étude.

En conclusion, on peut admettre que les sélénites ont une structure pyramidale de symétrie C_{3v}, et l'on peut identifier les quatre vibrations fondamentales prévues.

(1) C. S. Venkateswaran, *Proc. Indian. Acad. Sc.*, 3A, 1936, p. 533-543.
(2) H. Siebert, *Z. anorg. Chem.*, **275**, 1954, p. 225-240.

(*École nationale supérieure de Chimie*, 11 *rue Pierre-Curie*, *Parie*, 5e.)

EFFET RAMAN. — *Spectre Raman de poudres cristallines.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Cojan** et **Alain Renaux**, transmise par M. Jean Cabannes.

Description d'un montage permettant, par l'emploi d'un arc à vapeur de mercure entièrement refroidi par l'eau, d'obtenir des spectres Raman de poudres cristallines au moyen d'un dispositif analogue à celui employé pour l'étude des liquides.

De nombreux auteurs ([1]), ([2]), ([3]), ([5]) ont décrit des montages pour l'analyse de la lumière diffusée par effet Raman par les poudres cristallines. Nous en indiquons une variante qui utilise un matériel peu différent de celui que nécessite l'étude des liquides.

La source lumineuse est un arc à vapeur de mercure en « pyrex S », entièrement refroidi par l'eau, analogue à celui décrit par Dupeyrat ([5]). La puissance électrique consommée dans cet arc est de l'ordre de 1250 W. Il est caractérisé par une émission lumineuse très monochromatique particulièrement dépourvue de fond continu dans la région du spectre où se trouvent les raies Raman les plus courantes. On doit toutefois noter, dans cette région, la présence de raies du spectre Hg_{II} en nombre assez important.

Le rayonnement excitateur issu de S, atteint la poudre cristalline après traversée d'un filtre F_1 destiné à affaiblir les radiations de longueur d'onde supérieure à $\lambda_0 = 4\,358$ Å pour que la diffusion Rayleigh qu'elles provoquent dans la poudre soit d'une intensité notablement inférieure à celle des raies Raman. Du fait de leur faible intensité dans le spectre de S, il n'est pas nécessaire d'en obtenir un affaiblissement très considérable par rapport à λ_0. La traversée d'une épaisseur de 1 cm d'une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone donne des résultats satisfaisants; cette solution est obtenue en diluant 17 fois la solution saturée. Ce filtre présente les coefficients de transmission suivants :

Pour $\lambda_0 = 4\,358$ Å : 0,48; pour $\lambda = 4\,500$ Å : 0,15; pour $\lambda = 4\,600$ Å : 0,04.

Le rayonnement atteint ensuite la poudre cristalline renfermée dans une petite cuve parallélépipédique de section carrée de 8 mm de côté. L'observation se fait à angle droit de l'excitation. La poudre est immergée dans un liquide d'indice n voisin de celui n_1 de la substance étudiée. On obtient ainsi un meilleur cheminement des rayonnements à l'intérieur de la poudre et l'on réduit l'intensité de la lumière diffusée sans changement de longueur d'onde. Les conditions d'excitation sont telles qu'il n'est pas nécessaire de réaliser l'égalité de n et de n_1 pour affaiblir suffisamment l'intensité de la diffusion par effet de dioptre des radiations de longueur d'onde supérieure à λ_0. Dans le cas de l'étude du nitrate de baryum ($n_1 = 1,57$), l'emploi du benzène ($n = 1,50$) donne de bons résultats.

Le rayonnement diffusé traverse un filtre F_2 avant d'être analysé par le spectrographe (type S. G. O., B II).

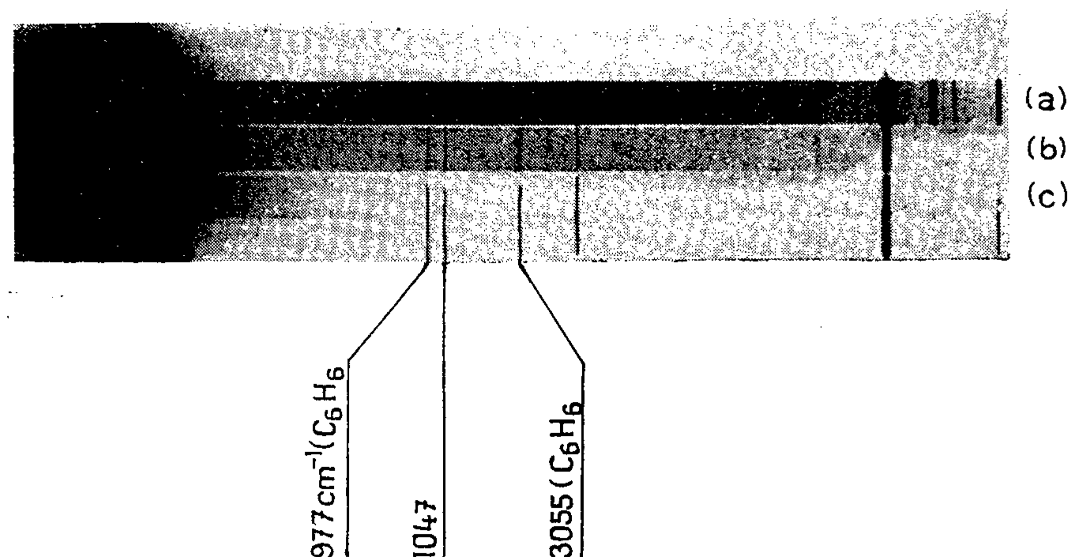


Fig. 1.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1.
(b) Spectre du nitrate de baryum.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

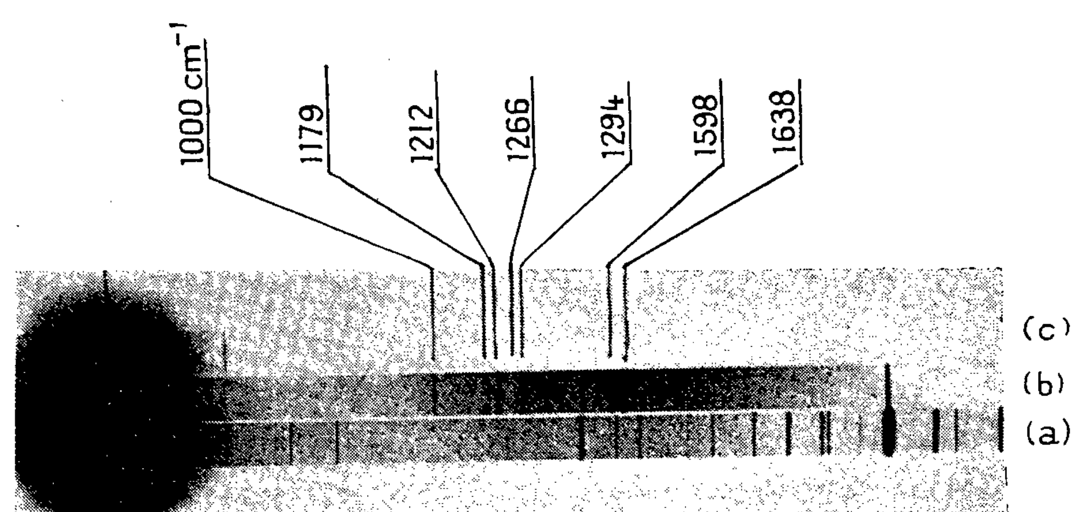


Fig. 2.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1
(b) Spectre de l'acide cinnamique.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

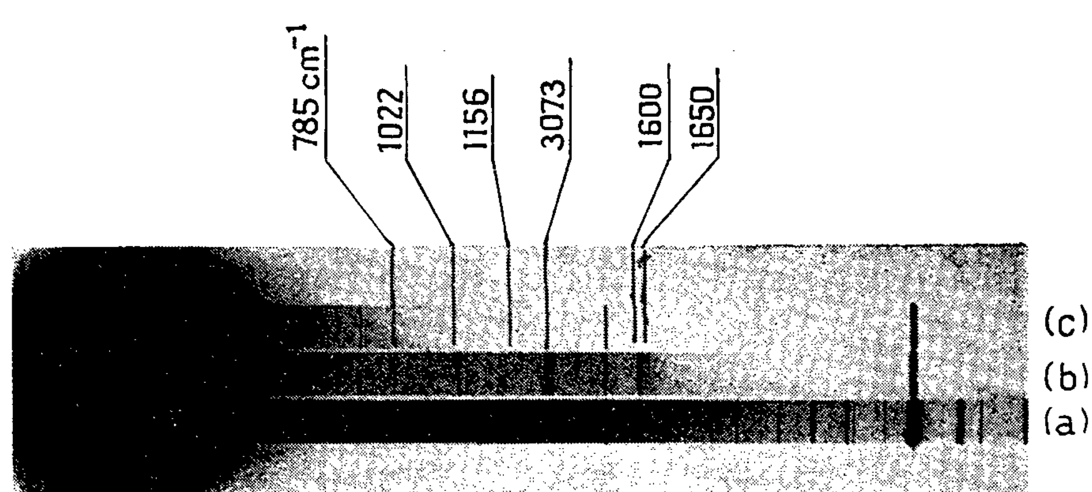


Fig. 3.

(a) Spectre de l'arc sans filtre F_1.
(b) Spectre de l'acide benzoïque.
(c) Spectre de l'arc avec filtre F_1.

Ce filtre F_2 est destiné à éliminer du rayonnement diffusé la très forte proportion de lumière de longueur d'onde λ_0 qu'il contient. Ce rayonnement, diffusé par les dioptres du spectrographe provoquerait un voile de la région utile de la plaque photographique. Nous avons constitué ce filtre en diluant au tiers environ par une solution saturée d'iodure de potassium, une solution saturée en iodomercurate de potassium (HgI_2K_4). Cette dernière solution présente les coefficients de transmission suivants :

Pour $\lambda_0 = 4\,358$ Å : 0,02 ; pour $\lambda = 4\,500$ Å (raies Raman 750 cm^{-1}) : 0,34 ; pour $\lambda = 4\,580$ Å (raies Raman 1000 cm^{-1}) : 0,61.

Nous donnons à titre d'exemple les spectres obtenus avec :

le nitrate de baryum immergé dans le benzène (*fig.* 1) ;

l'acide cinnamique immergé dans l'eau (*fig.* 2) ;

l'acide benzoïque immergé dans l'eau (*fig.* 3).

Un enregistrement photoélectrique de la raie 1047 cm^{-1} du nitrate de baryum a été indiqué par Dupeyrat ([6]).

(*) Séance du 15 septembre 1958.

(1) GERLACH, *Ann. Physik*, 5, 1930, p. 196.

(2) F. CONRAD BILLROTH, K. W. F. KOHLRAUSCH et A. W. REITZ, *Z. Electroch.*, 43, 1937, p. 292.

(3) A. C. MENZIES et H. R. MILLS, *Proc. Roy. Soc.*, 407, 1948, p. 1935.

(4) J. CABANNES, R. LENNUIER et M. HARRAND, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 69.

(5) DUPEYRAT, Brevet français n° 1.018.128.

(6) DUPEYRAT, *Thèse*, Paris, 1957.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination des constantes de formation des complexes de la valine et de certains métaux.* Note de Mlle **SIMONNE PELLETIER**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette méthode permet la détermination par électrométrie des constantes de formation des complexes des acides aminés avec des métaux dont il n'existe pas d'électrodes réversibles. On démontre sa validité en l'appliquant aux complexes des autres métaux, pour le Zn^{++} et la valine les résultats sont : $\log K'_1 = 4,60$ et $\log K'_2 = 9,06$.

Cette nouvelle méthode permet la détermination par électrométrie, des constantes des complexes formés avec un ion métallique dont il n'existe pas d'électrode réversible à condition d'associer un autre métal (possédant une électrode réversible) dont les complexes avec le même agent complexant aient un domaine d'existence voisin de ceux du premier métal, à condition également que ce deuxième métal soit placé convenablement par rapport au premier dans l'échelle des potentiels de dépôts.

Afin de démontrer la validité de cette méthode nous allons l'appliquer à un mélange de deux cations dont il existe, pour chacun, une électrode réversible

et pour lesquels on a pu, par conséquent, obtenir directement les constantes de formation de leurs complexes avec la valine [1] ce qui permettra de comparer les résultats fournis par les deux méthodes.

Nous allons montrer que la seule connaissance de la concentration des ions Cd^{++} libres dans les mélanges sel de cadmium, sel de zinc, valine, à l'aide d'une électrode à amalgame de cadmium, permet la détermination des constantes des complexes formés entre la valine et le zinc.

On mesure la f. é. m., E_I et E_{II}, des deux chaînes suivantes :

(I) $-\mathrm{Cd(Hg)}/(1-x)\ \mathrm{ml\ Cd(NO_3)_2},\ 2a,$ dans KNO_3, c, $+ (1+x)$ ml $KNO_3\,c$//KCl sat. Hg_2Cl_2, Hg^+,

(II) $-\mathrm{Cd(Hg)}/[(1-x)\ \mathrm{ml\ Cd(NO_3)_2},\ 2a,$ $+ (1-x)$ ml $Zn(NO_3)_2$, $2a + x$ ml valine $2a$] dans $KNO_3\,c + x$ ml $KNO_3\,c$//KClsat. $Hg_2Cl_2Hg^+$.

La concentration des ions Cd^{++} libres dans chaque mélange x (x variant de 0 à 1) est obtenue par la relation

$$\frac{\log(\mathrm{Cd^{++}})}{a(1-x)} = \frac{E_I - E_{II}}{\dfrac{2{,}3\,RT}{\mathscr{F}}}.$$

On peut écrire les équations suivantes en négligeant, étant donné la valeur du pH, les ions R^+ de la valine :

(1) $$a(1-x) = (\mathrm{Cd^{++}}) + (\mathrm{CdR_1}) + (\mathrm{CdR_2}),$$

(2) $$ax = (\mathrm{R^-})\,(1 + [\mathrm{H^+}]/K'_A) + (\mathrm{CdR_1}) + 2\,(\mathrm{CdR_2}) + (\mathrm{ZnR_1}) + 2\,(\mathrm{ZnR_2}),$$

(3) $$a(1-x) = (\mathrm{Zn^{++}}) + (\mathrm{ZnR_1}) + (\mathrm{ZnR_2}),$$

K'_A représente la constante de dissociation du groupe $-NH_3^+$ de la valine à la force ionique μ. Les quantités ( ) et [ ] schématisent respectivement les concentrations et les activités.

La concentration des ions R^- est calculée, pour chaque valeur de x en résolvant des équations du genre

$$K'_{\mathrm{Cd}_1}(\mathrm{Cd^{++}})(\mathrm{R^-})^2 + K'_{\mathrm{Cd}_2}(\mathrm{Cd^{++}})(\mathrm{R^-}) - [a(1-x) - (\mathrm{Cd^{++}})] = 0,$$

K'_{Cd_1} et K'_{Cd_2} étant les constantes apparentes de formation des complexes CdR_1 et CdR_2 déterminées précédemment dans les mêmes conditions de température et de force ionique ($t = 25°$, $\mu \simeq 4$ M) [1].

(CdR_1) et (CdR_2) sont calculables et l'équation (2) fournit la quantité $Z = (ZnR_1) + 2(ZnR_2)$, on pose enfin

$$B = \frac{\dfrac{Z}{2}}{\left[a(1-x) - \dfrac{Z}{2}\right](\mathrm{R^-})}$$

et l'on démontre que

$$\lim B_{x \to 0} = \frac{K'_{Zn_1}}{2},$$

$$\lim B_{x \to 1} = \frac{\dfrac{K'_{Zn_1}}{2} + K'_{Zn_2}\dfrac{a}{1+\dfrac{[H^+]}{K'_A}}}{1+\dfrac{K'_{Zn_1}}{2}\dfrac{a}{1+\dfrac{[H^+]}{K'_A}}},$$

K'_{Zn_1} et K'_{Zn_2} étant les constantes de formation cherchées des complexes ZnR_1 et ZnR_2.

Le tableau I permet de comparer les résultats obtenus par cette méthode avec ceux obtenus directement.

TABLEAU I.

Constantes de formation des complexes Zn (*valine*) *et* Zn (*valine*)$_2$ *à* $t = 25°$, $\mu \simeq 4$ M.

	Présente méthode.	Méthode directe ([1]).
$\log K'_{Zn_1}$	4,60	4,67
$\log K'_{Zn_2}$	9,06	8,97

On constate que cette méthode permet de déterminer les constantes de formation des complexes d'un cation pour lequel il n'y a pas d'électrode réversible à condition de respecter les conditions exposées ci-dessus.

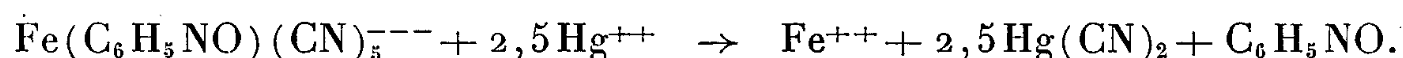
([1]) S. PELLETIER et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 77.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition des solutions aqueuses de ferro-nitrosobenzène-pentacyanures par le chlorure mercurique; production de complexes tétracyanés.* Note de M. **GUY EMSCHWILLER** ([1]), transmise par M. Paul Pascal.

Comme pour les ferrocyanures, l'acte primaire de la dissociation des solutions de ferropentacyanures implique le départ d'un seul ion cyanure. Le fait est établi en opérant la décomposition du ferronitrosobenzène-pentacyanure par le chorure mercurique en présence de nitrosobenzène; il apparaît un nouveau complexe coloré, l'ion ferrodinitrosobenzène-tétracyanure.

Je me suis attaché antérieurement à l'étude quantitative de la réaction primaire de décomposition des solutions aqueuses de ferrocyanures, impliquant la formation de ferropentacyanures ([2]). J'ai réussi de même à mettre en évidence la transformation de ferropentacyanures en ferro-tétracyanures, en soumettant la solution du complexe coloré ferronitrosobenzène-pentacyanure $Fe(C_6H_5NO)(CN)_5^{---}$ (complexe I) à l'action du chlorure mercurique.

1. La réaction est très rapide à la température du laboratoire; j'en ai suivi colorimétriquement la cinétique à 10° et surtout à 0°. L'équation stœchiométrique peut s'écrire :



$$Fe(C_6H_5NO)(CN)_5^{---} + 2,5\,Hg^{++} \rightarrow Fe^{++} + 2,5\,Hg(CN)_2 + C_6H_5NO.$$

Si l'on admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion complexe, d'ordre 1 par rapport à l'ion mercurique, et si l'on néglige toute étape intermédiaire, on doit avoir :

$$-\frac{dc}{dt} = kc[z_0 - 2,5(c_0 - c)],$$

z_0 étant la concentration initiale de l'ion mercurique, c_0 la concentration initiale du complexe, c sa concentration au temps t. L'intégration donne

$$\mathrm{Log}\,\frac{2,5c - 2,5c_0 - z_0}{c} = k(z_0 - 2,5c_0)\,t + \mathrm{Log}\,\frac{z_0}{c_0}.$$

Cette relation, bien que dérivant d'une théorie simplifiée, a pu cependant être approximativement vérifiée pour des concentrations de complexe coloré de $0,5.10^{-4}$ et 10^{-4} M et des concentrations de chlorure mercurique allant de 10^{-4} à 2.10^{-2} M, tout au moins pour les solutions tamponnées au moyen des mélanges citrate disodique-acide chlorhydrique de Sörensen de pH compris entre 2 et 4,9. Une modification radicale se manifeste en effet dans les milieux tamponnés à des pH supérieurs à 5 ou en solution aqueuse non tamponnée; des irrégularités apparaissent et l'ordre par rapport aux ions mercuriques peut devenir zéro; toutefois l'homogénéité des solutions devient douteuse, car elles présentent le phénomène de Tyndall et des précipitations peuvent être finalement observées.

Dans le domaine de pH allant de 2 à 4,9, la réaction est d'autant plus rapide que la quantité de tampon est plus faible; les constantes de vitesse sont, en gros, inversement proportionnelles à la quantité de tampon, sauf pour les faibles teneurs où elles tendent vers une limite. Ces valeurs limites ne varient guère avec le pH, tandis que, avec des quantités de tampon plus importantes, les vitesses sont d'autant plus grandes que le pH est plus élevé. Une telle action de la quantité de tampon est attribuable à la formation de complexes citriques du mercure, dont la stabilité doit varier avec le pH. Les mesures de coefficient de température, effectuées en pH 3, 9, conduisent à calculer une énergie d'activation de l'ordre de 20 000 cal.

Un autre fait notable est la possibilité d'existence de périodes d'induction dans ce même domaine de pH, la diminution de couleur pouvant ne se manifester qu'après un certain délai; à la fin de ces périodes, on assiste à un brusque démarrage et une constante de vitesse peut encore éventuellement être évaluée. La durée de la période d'induction est d'autant

plus grande que la vitesse de réaction est plus petite, de sorte qu'elle est susceptible d'être augmentée ou diminuée à volonté; elle a pu être portée jusqu'à plus de 7 h. Ces périodes peuvent témoigner de l'existence d'étapes intermédiaires ne s'accompagnant d'aucun changement de coloration.

2. Pour saisir le produit primaire de réaction, il y a intérêt, comme dans le cas des ferrocyanures, à opérer en présence de nitrosobenzène. Si l'on traite la solution du complexe I par du chlorure mercurique en quantité limitée en présence de nitrosobenzène, on voit apparaître aussitôt, à la température ordinaire, un virage de la couleur du violet au bleu; le changement peut être complet en peu de minutes. Les spectres d'absorption ont été suivis quantitativement dans la région du visible; la réaction s'accompagne d'une légère diminution des densités optiques aux alentours du maximum d'absorption du complexe I (vers 530 mμ), tandis qu'elles augmentent grandement au-delà, l'accroissement maximum étant atteint vers 660-670 mμ.

Il est permis de penser que, comme pour les ferrocyanures, la décomposition débute par le départ d'un seul ion cyanure; il doit se faire ainsi un complexe tétracyané tel que $Fe(H_2O)(C_6H_5NO)(CN)_4^{--}$ (complexe II), de coloration peu différente de celle du complexe I, susceptible de donner avec le nitrosobenzène l'ion ferro-dinitrosobenzène-tétracyanure $Fe(C_6H_5NO)_2(CN)_4^{--}$ (complexe III), responsable du changement de couleur. La bande nouvelle apparaît d'autant plus intense que la quantité de nitrosobenzène mise en œuvre est plus grande, jusqu'à ce qu'on atteigne une limite pour des teneurs de l'ordre de 200 à 250 mol de nitrosobenzène pour une de complexe (il faut opérer en milieu hydroalcoolique pour assurer une solubilité suffisante du nitrosobenzène).

Comme pour les ferrocyanures, la réaction stœchiométrique implique la transformation de deux ions complexes par ion mercurique, conformément à l'équation de réaction



$$2Fe(C_6H_5NO)(CN)_5^{---} + Hg^{++} + 2C_6H_5NO \rightarrow 2Fe(C_6H_5NO)_2(CN)_4^{--} + Hg(CN)_2.$$

Pour une concentration de complexe I égale à 10^{-4} M, la production du complexe III va d'abord croissant de façon à peu près proportionnelle à la quantité de chlorure mercurique jusque vers 3.10^{-5} M, puis l'augmentation devient moins rapide et l'on atteint un maximum un peu au-dessus de 5.10^{-5} M; au-delà, le complexe III initialement formé est détruit à son tour au cours du temps. Le complexe III est donc lui aussi décomposable par le chlorure mercurique, mais bien plus lentement que le complexe I.

Le pH n'exerce pas d'influence notable, tout au moins s'il n'est pas trop élevé; les mêmes productions de complexe III se retrouvent pour les pH 3,9, 5,9, 6,8 et aussi en milieu non tamponné. Une influence de la

quantité de tampon se retrouve au pH 3,9; la vitesse de réaction diminue quand la quantité de tampon croît, mais on retrouve la même production de complexe III.

L'ensemble de ces résultats autorise à admettre qu'une transformation à peu près totale du complexe I en complexe III a pu être réalisée dans ces expériences, de telle sorte que le spectre d'absorption du nouveau complexe est susceptible d'être évalué approximativement par différence. Tandis que le spectre du complexe I présente un maximum aux environs de 530 mμ, celui du complexe III en comporte deux, l'un plus intense vers 650 mμ, l'autre un peu plus faible vers 520 mμ ([3]).

Le complexe III peut se former aussi lors de l'action des ions mercuriques sur les solutions des ferrocyanures en présence de nitrosobenzène; le fait est aisé à mettre en évidence si le ferrocyanure n'est pas en excès par rapport au sel mercurique.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Drouard.

([2]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 72; 242, 1956, p. 1610 et 1883; G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1491; 241, 1955, p. 44; G. Emschwiller, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 3, 1957, p. 164.

([3]) Les spectres d'absorption de ces complexes varient quelque peu avec la teneur des solutions aqueuses en éthanol; les valeurs indiquées correspondent à une teneur en éthanol de 35% en volume.

(*Laboratoire de Chimie Physique de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stœchiométrie de la cémentite et du carbure de Hägg*. Note (*) de MM. **Fernand Marion** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

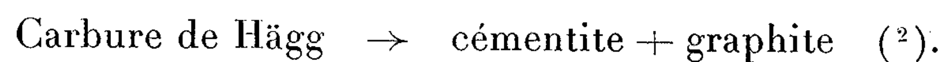
Grâce à la méthode de dosage du carbone combiné en présence de carbone libre décrite dans une précédente Note ([1]), les auteurs établissent la parfaite stœchiométrie de la cémentite Fe_3C et la non-stœchiométrie du carbure de Hägg dont la composition réelle, $Fe_3C_{1,05}$ est assez voisine de celle de la cémentite.

Le problème de la composition chimique exacte des carbures de fer est délicat parce qu'il est pratiquement impossible de préparer ces composés à l'état pur, c'est-à-dire sans un excès de graphite. Aussi, avons-nous utilisé pour le résoudre, la méthode de dosage du carbone combiné que nous avons précédemment décrite ([1]). Ce problème se présente de façon très différente dans le cas de la cémentite et dans celui du carbure de Hägg. La structure de la cémentite est en effet parfaitement établie et satisfait à la formule de composition Fe_3C : il reste à déterminer si la composition réelle de ce composé s'écarte ou non de la composition idéale Fe_3C et entre

quelles limites elle peut varier. Au contraire, la structure du carbure de Hägg n'a jamais été établie et rien ne permet d'affirmer la validité de la formule de composition Fe_2C qui lui est souvent attribuée.

Nous avons préparé le carbure de Hägg par carburation du fer réduit dans le mélange $H_2 + CO$ à des températures comprises entre 300 et 600° C. Nous avons préparé la cémentite de deux manières différentes de façon à l'obtenir, soit en présence d'un excès de carbone, soit en présence d'un excès de fer.

Pour la préparer en présence d'un excès de carbone nous utilisons la réaction de décomposition thermique sous vide du carbure de Hägg à 600° C :


Carbure de Hägg → cémentite + graphite [2].

Pour l'obtenir en présence d'un excès de fer, nous l'avons extraite d'un acier au carbone par dissolution anodique de la ferrite : cette dissolution n'est pas quantitative et laisse un résidu de graphite. Le tableau I montre que la composition de la cémentite obtenue par l'une ou l'autre de ces méthodes satisfait bien à la formule Fe_3C. Ce fait est d'ailleurs confirmé, dans une certaine mesure, par l'invariance du cliché de Debye-Scherrer.

			Carbone total (%).	Carbone combiné (%).	Formule.	Réactions de décarburation.
I.	Cémentite en présence de fer.		10,2	6,70	Fe_3C	Cémentite → $Fe + CH_4$
I.	Cémentite en présence de carbone		8,3	6,65	Fe_3C	H_2—H_2O (H_2O = 10 %) (550-600° C)
II.	Carbure de Hägg.	Préparation n° 1...	7,7	7,05	$Fe_3C_{1,05}$	Carbure de Hägg → Fe_3O_4 + vapeurs
		» n° 2...	15,9	7,15		organiques p_{H_2} = 50 kg (400° C)
		» n° 3...	7,6	7,0		p_{H_2O} = 70 kg
III.	Carbure de Hägg.	Préparation n° 4...	7,3	7,05	$Fe_3C_{1,05}$	Carbure de Hägg → cémentite + CH_4
		» n° 5...	23,0	7,1		Cémentite → $Fe + CH_3$
		» n° 6...	36,2	7,05		H_2—H_2O (H_2O = 10 %) (600° C)

La détermination de la composition réelle du carbure de Hägg est compliquée par l'instabilité relative de ce composé. Les échantillons que nous avons préparés contenaient moins de 0,04 % de soufre et commençaient à se décomposer à 600° C sous vide ou en atmosphère d'argon [2] et à 450° C seulement dans le mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau utilisé, sous pression atmosphérique, au dosage du carbone combiné. Nous avons pu éviter cette décomposition au cours de la décarburation en opérant à 400° C sous une pression totale de 120 kg/cm² avec p_{H_2} = 50 kg/cm², p_{H_2O} = 70 kg/cm². Cette pression d'eau élevée est indispensable pour assurer à 400° C une vitesse de réaction suffisante.

Les clichés Debye-Scherrer montrent que, dans ces conditions, le carbure

se transforme directement en magnétite et l'étude cinétique de la décarburation, effectuée sur divers mélanges de carbure de Hägg et de graphite prouve que le carbone combiné est totalement éliminé sous forme de composés volatils alors que le carbone libre reste inaltéré. Le tableau II conduit à attribuer au carbure de Hägg la formule de composition $Fe_3C_{1,05}$, très proche de celle de la cémentite. On retrouve très exactement la même composition lorsqu'on applique directement la méthode d'oxydo-réduction au carbure de Hägg (tableau III), ce qui prouve que sa transformation intermédiaire en cémentite dans une atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau se fait quantitativement avec production d'hydrocarbures.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) F. MARION et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 206.

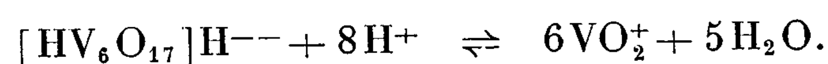
(2) J. DRAIN et A. MICHEL, *Revue de Métallurgie*, 1952, p. 585; J. DRAIN, *Thèse, Lille*, 1953.

(*Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement et constitution des vanadates acides.* Note (*) de Mlle **FRANÇOISE CHAUVEAU**, présentée par M. Georges Chaudron.

Confirmation de la structure décacondensée des vanadates acides par la méthode de la surface potentiométrique appliquée à la courbe de titrage de l'acide décavanadique et mesure des pK de ses 5e et 6e acidités à l'aide de cette courbe. Utilisation des résultats obtenus à l'étude de l'équilibre métavanadate-vanadates acides.

Nous avons étudié antérieurement (1) la destruction des polyvanadates en cation VO_2^+ sous l'influence des acides par spectrophotométrie et nous avions conclu à un équilibre du type



$$[HV_6O_{17}]H^{--} + 8H^+ \rightleftharpoons 6VO_2^+ + 5H_2O.$$

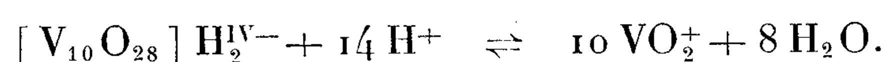
En réalité, les calculs montrent que lesdites mesures ne donnent qu'une relation entre n, nombre d'atomes contenus dans le polyvanadate et ν valence de l'ion, à savoir

$$\frac{\Delta \log(H^+)}{\Delta \log c} = \frac{n-1}{n+\nu}.$$

Nous avons obtenu expérimentalement un quotient de 0,655 valeur qui rendait possibles trois hypothèses entre autres $n = 6$ et $\nu = 2$. C'est cette dernière hypothèse, de préférence aux deux autres, que nous avions adoptée parce qu'il semblait bien admis que les polyvanadates fussent du type hexavanadique, structure la plus simple et rendant compte de toutes les propriétés connues jusqu'alors. Cependant, une étude de F. et H. Rossetti (2) de titrage

potentiométrique de VO_2^+ donne des résultats qui ne sont compatibles qu'avec l'existence d'ions décavanadiques.

En utilisant les mêmes titrages potentiométriques, mais en adoptant la méthode de la surface potentiométrique ([3]) pour les calculs nous avons abouti d'une façon plus rapide, aux mêmes conclusions qu'eux-mêmes et l'équilibre doit s'écrire en réalité



$$[V_{10}O_{28}]\,H_2^{IV-} + 14\,H^+ \rightleftharpoons 10\,VO_2^+ + 8\,H_2O.$$

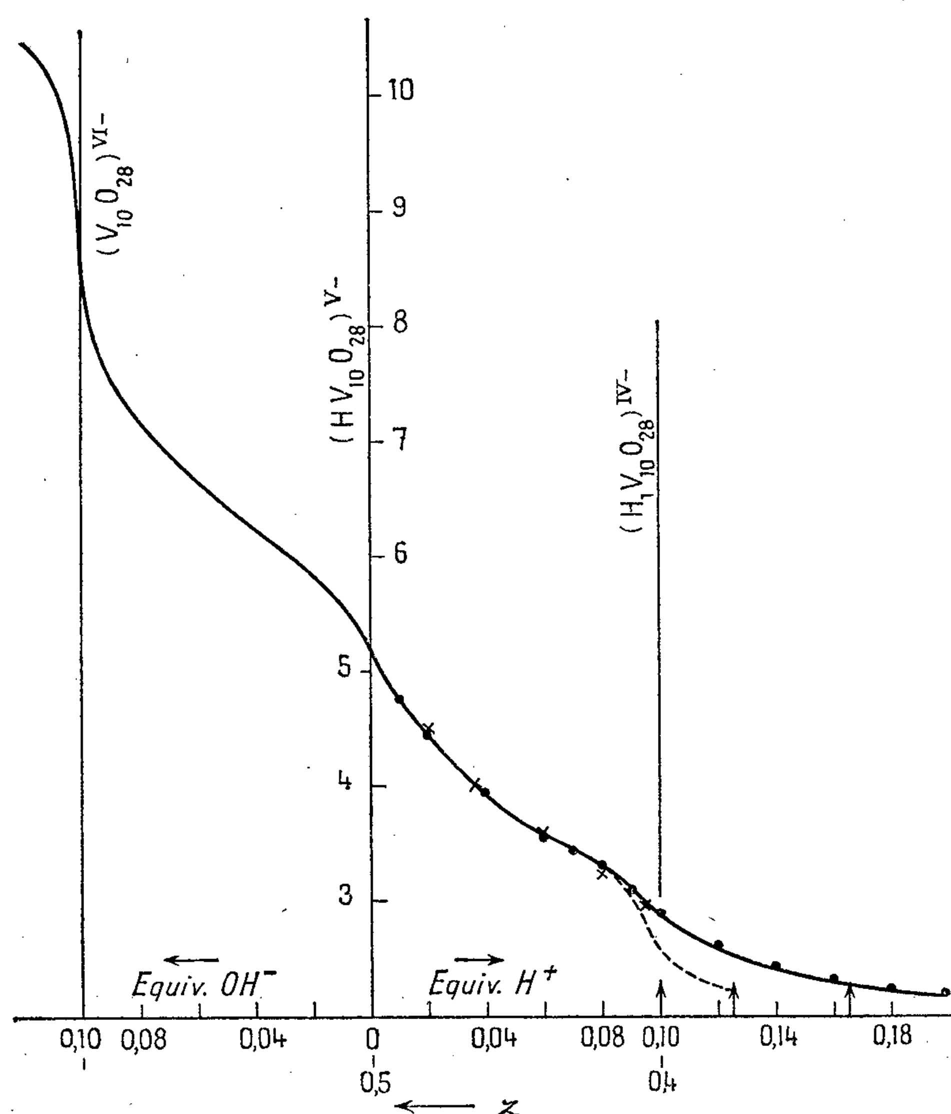


Fig. 1

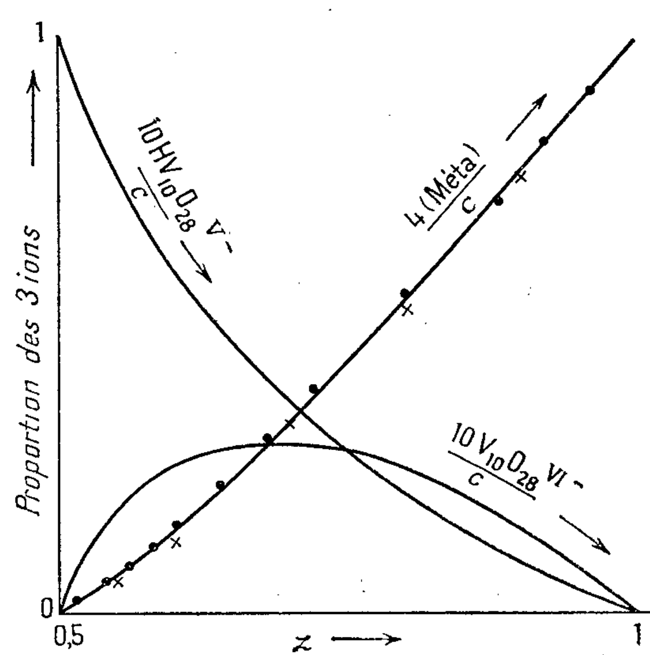


Fig. 2.

Les résultats des mesures spectrophotométriques, toujours valables, conduisent bien à $\nu = 4$, si nous faisons $n = 10$.

L'examen plus détaillé de la courbe de titrage instantané apporte des arguments supplémentaires en faveur de cette structure

Désignons par z le nombre d'équivalents de NaOH par atome V et portons — log (H) où (H) désigne la concentration des ions H en fonction de z : on obtient la courbe figure 1. Le titrage a été fait en milieu ClO_4NaIM avec une concentration 0,1 en V.

Elle a, en réalité, été obtenue à partir du décavanadate pentasodique ($z = 0,5$) soit par alcalinisation, soit par acidification, les résultats sont d'ailleurs plus nets en portant en abscisses la fonction de formation, nombre d'équivalents d'OH captés et non ajoutés (courbe en pointillé). On obtient alors trois points d'équivalence nets à $z = 0,6$, $0,5$ et $0,4$, ce qui n'est compa-

tible qu'avec l'addition d'un proton pour 10 V, donc une structure décavanadique. Les 5e et 6e acidités de l'acide ont pour pK apparent d'après la courbe, 3,70 et 6,43.

De cette façon, tous les prétendus hexavanadates $HV_6O_{17}H^{--}HV_6O_{17}^{---}$ et pentavanadates $V_5O_{14}^{---}$ ne sont respectivement que les ions $V_{10}O_{28}H_2^{IV-}$, $V_{10}O_{28}H^{V-}$ et $V_{10}O_{28}^{VI-}$ d'un acide décavanadique $V_{10}O_{28}H_6$ dont les ions de valence < 4 n'existent pas car les acidités correspondantes sont trop fortes, et par acidification plus poussée on aboutit au cation VO_2^+.

Étudions maintenant l'équilibre métavanadate-vanadates acides.

Ainsi que nous l'avons déjà montré le pH des solutions obtenues par titrage instantané de $V_{10}O_{28}H_6$ par la soude ne se maintient pas. Lorsque les valeurs définitives sont atteintes (15 jours environ) ou obtient un point d'équivalence, non plus pour $z = 0,6$, mais $z = 1$, ce qui correspond à la formation du métavanate. Quoique lent, cet équilibre est réversible, puisqu'il est obtenu dans l'autre sens par acidification de VO_3Na (c'est d'ailleurs ce procédé plus rapide que nous avons utilisé).

Nous avons étudié plus spécialement cette région des solutions à l'équilibre, toujours en milieu ClO_4Na I M pour différentes concentrations c en V et à diverses valeurs de z.

La variation de la surface potentiométrique avec c donne le nombre de particules le long de la courbe de titrage suivant la formule connue $N-N_0 = \partial S/\partial \log c$ [3] (N_0, nombre de particules à l'une des extrémités de la courbe, soit $z = 1$, S, surface potentiométrique). Si nous admettons que l'ion métavanadique ($z = 1$) est tétracondensé plutôt que tricondensé suivant des mesures récentes, $N_0 = 1/4$. D'autre part, ayant le nombre de particules, la mesure de la surface potentiométrique en fonction de z dans la région comprise entre 0,5 et 1 donne la proportion de vanadium à l'état de métavanadate. En comparant cette quantité au nombre de particules autres que le métavanate on en déduit que celles-ci ne peuvent être que des décavanadates de formules $V_{10}O_{28}^{VI-}$ et $V_{10}O_{28}H^{V-}$ dont la structure se trouve ainsi bien vérifiée.

rapport associé à une autre relation

$$5(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 4(V_{10}O_{28}^{VI-}) = c(1-z),$$

obtenue simplement à partir des deux équations exprimant la conservation des concentrations, et la conservation des charges

$$10(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 10(V_{10}O_{28}^{VI-}) + 4(V_4O_{12}^{IV-}) = c,$$
$$5(HV_{10}O_{28}^{V-}) + 6(V_{10}O_{28}^{VI-}) + 4(V_4O_{12}^{IV-}) = cz,$$

nous a permis de calculer les concentrations des deux anions.

Cette méthode de calcul nous a évité l'évaluation, plus longue des surfaces potentiométriques. La proportion d'ions métavanadiques peut s'en déduire par différence, on a ainsi deux méthodes pour calculer cette quantité, d'après la

première nous l'avons obtenue directement à partir de la surface potentiométrique, les quelques valeurs calculées par ce procédé sont représentées par des croix sur la figure 2, les points correspondent aux valeurs calculées suivant la deuxième méthode. On constate que les résultats obtenus différemment sont concordants.

On est ainsi en mesure de connaître l'état du système pour toute valeur de z comprise entre 0,5 et 1; on peut en déduire la courbe donnant la densité optique en fonction de z, car les densités du métavanadate et des deux espèces vanadiques sont connues ainsi que leurs proportions : la courbe obtenue coïncide pratiquement avec la courbe expérimentale.

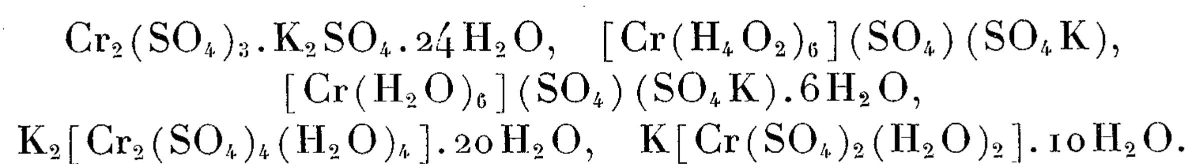
Le nombre et la constitution des ions décavanadiques ont donc été déterminés et leur domaine de stabilité entièrement défini.

(*) Séance du 6 octobre 1958.
(1) P. Souchay et F. Chauveau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1923.
(2) F. et H. Rossetti, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 2, 1956, p. 201.
(3) J. Lefebvre, *J. Chim. phys.*, 1957, p. 566.
(4) *Ibid.*, p. 580.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude physicochimique de la structure de l'alun de chrome.* Note de Mlle **Mireille Harmelin** et M. **Clément Duval**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide d'expériences de conductibilité, d'électrophorèse, de chromatographie, de thermogravimétrie, de spectrographie infrarouge et de deutération, les auteurs montrent que l'alun est un complexe avec chrome anionique et qu'il renferme trois sortes de molécules d'eau.

Jusqu'ici, on a proposé pour l'alun de chrome et de potassium différentes formules :



$$Cr_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O, \quad [Cr(H_4O_2)_6](SO_4)(SO_4K),$$
$$[Cr(H_2O)_6](SO_4)(SO_4K).6H_2O,$$
$$K_2[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_4].20H_2O, \quad K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2].10H_2O.$$

Aucune d'elles ne peut s'accorder avec la totalité des faits observés. Voici le résumé de nos expériences conduisant à un nouveau schéma :

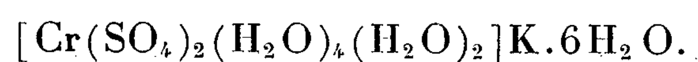
1° En solution aqueuse très concentrée, voisine de la saturation, les mesures de conductibilité effectuées au pont de Kohlrausch montrent que l'alun de chrome se comporte comme un électrolyte binaire. L'influence de l'hydrolyse est d'ailleurs manifeste puisque pour $V_{mol} = 128$, on arrive à trois ions et pour $V_{mol} = 1024$ considérée comme dilution infinie, on trouve sensiblement quatre ions. Ainsi, à 20° C :

V_{mol}	2,5	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	88	112	140	155	185	218	247	292	338	400

Notre travail consiste maintenant à déterminer la nature des deux ions qui constituent l'alun de chrome sous sa forme non altérée;

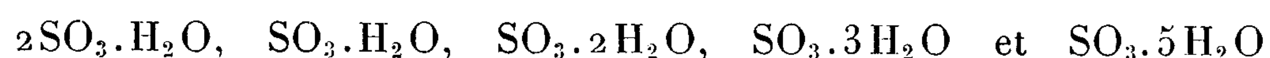
2° Les expériences de migration d'ions ont été effectuées dans l'appareil décrit par l'un de nous [1], sous une tension aux bornes de 200 V et une intensité de régime de 3,8 mA; les branches du tube sont garnies d'une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium et la durée de passage du courant va de 1 à 3 h. Dans la branche cathodique, on décèle le potassium sans chrome et dans la branche anodique, le chrome et les ions sulfates. L'alun de chrome est un complexe et non un sel double. Nous pouvons donc écrire la formule provisoire, mais déjà plus exacte $[Cr(SO_4)_2]K.12H_2O$ dans laquelle nous ne présumons encore rien sur le rôle des molécules d'eau.

3° A l'aide de la thermobalance de Chevenard à enregistrement graphique, un poids de substance de 300 mg, un chauffage linéairement croissant à raison de 150°/h, nous permettent de mettre en évidence, sur la courbe de thermolyse, trois paliers de poids constant. Entre 20 et 90°, la diminution de poids correspond à 6 mol, en accord avec divers auteurs [2], [3]. Le composé obtenu dit « alun anhydre », corps violet, est stable avec nos conditions de chauffe de 90 à 120°. Entre 120 et 200°, nous assistons au départ progressif de quatre autres molécules d'eau. Le corps vert formé perd lentement les deux dernières molécules d'eau de 200 à 450°. Le sel résiduel, vert également, est un complexe de formule $[Cr(SO_4)_2]K$. En tenant compte des trois degrés de stabilité différents des 12 mol d'eau, on peut donner une nouvelle formule plus exacte pour l'alun de chrome :



$$[Cr(SO_4)_2(H_2O)_4(H_2O)_2]K.6H_2O.$$

Or, à l'anhydride sulfurique SO_3 correspondent cinq acides bien connus mis en évidence dans le diagramme de Pickering [4] :



$$2SO_3.H_2O, \quad SO_3.H_2O, \quad SO_3.2H_2O, \quad SO_3.3H_2O \quad \text{et} \quad SO_3.5H_2O$$

dont nous intéressent seulement dans ce travail, le deuxième (acide métasulfurique ou acide ordinaire) et le quatrième (acide orthosulfurique SO_6H_6). Les sulfates minéraux, au nombre de 320 environ, peuvent se rattacher aisément à ces types d'acides. Bien entendu, un métasulfate du type SO_4M_2, un mésosulfate $SO_5H_2M_2$, un orthosulfate $SO_6H_4M_2$ possèdent pour un même cation M, des stabilités et des spectres d'absorption infrarouges différents à l'état solide et en solution. Ces considérations nous permettent d'envisager pour l'alun anhydre la formule suivante $[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2]K$ à justifier.

4° Le spectre d'absorption infrarouge réalisé avec prisme de fluorure de lithium sur poudre d'alun hydraté montre trois bandes, l'une forte et étroite à 3 350 cm^{-1}, une deuxième assez large vers 2 760 cm^{-1} et la

dernière, moyenne à 2 432 cm^{-1}. Nous attribuons la première à la présence de l'eau de cristallisation car c'est sa fréquence habituelle et elle disparaît avec le produit chauffé à 100°. Le passage de la forme orthosulfate $SO_6H_4^{--}$ à la forme métasulfate SO_4^{--} se traduit par la disparition de la bande 2 470 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration des groupes associés OH du squelette SO_6H_4, en accord avec les travaux de Mme C. Cabannes ([5]). En même temps, on observe le déplacement de la bande 2 760 jusqu'à 3 060 cm^{-1} qui disparaît à son tour chez le complexe résiduel $[Cr(SO_4)_2]K$ qui est transparent pour la région étudiée.

La pauvreté du spectre en bandes dans la région du sel gemme, la nature cubique de l'alun s'accordent avec la structure symétrique ou trans pour la formule $[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)]_2K.6H_2O$ et pour les produits successifs de déshydratation. La formule cis entraînerait d'ailleurs pour l'alun une nature racémique conformément aux idées de Werner. Remarquons aussi que, par analogie avec ce qui se passe dans la chimie des complexes du platine, le produit total de déshydratation à structure carrée $[Cr(SO_4)_2]K$ ne peut dériver que d'une structure trans pour l'alun. Ce complexe résiduel n'est pas la simple juxtaposition du sulfate de potassium (bande à 1 112 cm^{-1} et du sulfate de chrome-III (bande à 961 cm^{-1}). Chauffé à 800°, il abandonne du sulfate de potassium et de l'oxyde de chrome-III transparent au-dessus de 650 cm^{-1}.

5° Les spectres infrarouges des aluns deutérés, puis privés progressivement d'eau lourde confirment bien la formule que nous avons avancée pour le produit ordinaire.

([1]) C. Duval, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1020.
([2]) F. Krauss, A. Fricke et H. Querengässer, *Z. anorg. Chem.*, 181, 1929, p. 38.
([3]) P. Mauret et P. Vicaire, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1083.
([4]) J. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 338.
([5]) C. Cabannes-Ott, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1958.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* As_2O_5-MgO-H_2O *à* 60 *et à* 20°. Note de M. **Henri Guérin** et Mlle **Paulette Mattrat**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de recherches précédentes sur les arséniates de magnésium ([1]), l'un de nous avait pu constater que nos connaissances sur ces sels étaient très incomplètes et qu'il convenait d'établir le diagramme du système correspondant.

Selon la méthode habituelle, nous avons préparé, par agitation prolongée,

à 60°, toute une série de mélanges, d'une part, de magnésie anhydre, d'acide arsénique et d'eau, d'autre part, de suspensions aqueuses d'orthoarséniates bi ou trimagnésiens additionnées d'acide arsénique, puis nous avons analysé les solutions et les restes.

Il convient d'insister sur la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres dans la plus grande partie du domaine acide; bien que l'on ait pris la précaution de réaliser des mélanges tels que la phase solide soit en proportion très faible, ceux-ci ne devenaient suffisamment fluides qu'après plusieurs mois et leurs solutions étaient très visqueuses lorsque la teneur en As_2O_5 dépassait 35 %; dans de nombreux cas, on était en présence de faux équilibres alors qu'apparemment tout se passait comme si on avait atteint l'équilibre.

Dès 1948 [2], nous étions en mesure de formuler les conclusions suivantes concernant ce système à 60° :

1° Le biarséniate monomagnésien : $MgO.2\,As_2O_5.5\,H_2O$, inconnu jusqu'ici mais comparable à divers sels que nous avons précédemment isolés, constitue l'arséniate de magnésium le plus acide; bien cristallisé mais hydrolysable, ce sels existe au contact de solutions contenant plus de 60 % de As_2O_5;

2° On ne peut pas caractériser d'orthoarséniate monomagnésien à cette température;

3° L'orthoarséniate bimagnésien qui occupe un domaine particulièrement étendu puisqu'il est stable en présence de solutions titrant de 62,5 à 1 % de As_2O_5, se présente sous deux états d'hydratation. Tandis que le monohydrate $MgHAsO_4$, H_2O, bien cristallisé en tables, existe seul au contact des solutions dont la teneur en As_2O_5 est au minimum de 10 %, le sel $MgHAsO_4$, 2,5 H_2O, microcristallin, paraît être en équilibre avec les solutions contenant moins de 10 % de As_2O_5; il est parfois souillé de monohydrate comme si celui-ci pouvait demeurer en faux équilibre en présence de solutions titrant au minimum 9 % de As_2O_5.

Ces orthoarséniates s'hydrolysent en donnant l'orthoarséniate trimagnésien;

4° L'arséniate le plus basique est l'orthoarséniate trimagnésien octohydraté $Mg_3(AsO_4)_2$, 8 H_2O, bien cristallisé, soluble à raison de 15 mg de sel dans 100 g d'eau.

Lorsqu'on a voulu procéder à une étude comparable à la température ordinaire, les difficultés inhérentes à la formation de solutions excessivement visqueuses sont apparues encore plus grandes et, malgré des essais prolongés, nous avons estimé devoir renoncer à obtenir par cette méthode des conclusions précises en ce qui concerne la zone centrale du diagramme et nous limiter à celles-ci :

1° L'arséniate le plus acide est encore le biarséniate monomagnésien

pentahydraté, stable en présence de solutions titrant plus de 60 % de As_2O_5;

2° Des solutions contenant de 60 à 1 % de As_2O_5 paraissent en équilibre avec l'orthoarséniate bimagnésien. Alors que l'heptahydrate $MgHAsO_4$, $7H_2O$ serait seul stable en présence de solutions renfermant moins de 10 % de As_2O_5, le monohydrate $MgHAsO_4$, H_2O, stable en milieu plus acide, coexiste parfois avec le premier; au contact des solutions titrant plus de 30 % de As_2O_5, la viscosité des solutions rend pratiquement impossible la séparation des cristaux des eaux mères;

3° En présence de solutions contenant moins de 1 % de As_2O_5, on caractérise l'orthoarséniate trimagnésien décahydraté $Mg_3(AsO_4)_2$, 10 H_2O.

Étant donné ces résultats, nous avons étudié les solutions très visqueuses correspondant au domaine où l'on aurait dû caractériser l'orthoarséniate monomagnésien.

Par suite de l'inclinaison de la courbe de solubilité de l'orthoarséniate bimagnésien sur le diagramme, il ne peut exister de solution saturée caractérisée par un rapport MgO/As_2O_5 égal à 1 et nous avons préparé diverses solutions caractérisées par un rapport moléculaire voisin du rapport maximum compatible avec cette inclinaison (de l'ordre de 0,8). Par évaporation dans le vide, on voit apparaître à la surface une pellicule transparente qui, après égouttage et dessiccation à l'abri de l'air, titre environ 67,8 % de As_2O_5 et 9,6 % de MgO. Maintenues dans le vide sulfurique, de telles pellicules commencent à se transformer spontanément en surface, après 15 jours environ, en un produit blanc nacré gagnant peu à peu toute la masse; il s'agit, en fait, d'une cristallisation et le produit microcristallin, lavé à l'éther anhydre, a une composition sensiblement voisine de celle d'un orthoarséniate monomagnésien monohydraté.

Ce produit, mis en présence de solutions ayant des compositions voisines de celles qui correspondent au domaine présumé du sel monomagnésien, permet d'obtenir, après plusieurs mois d'agitation, tant à 20° qu'à 60°, des ensembles qui sont alors justifiables de la méthode des restes.

On caractérise ainsi, à 20°, l'orthoarséniate monomagnésien et, à 60°, l'orthoarséniate bimagnésien, ce qui indique qu'à cette dernière température, le sel monobasique s'hydrolyse. Il semble donc que ce sel posséderait bien, à 20°, un domaine sur le diagramme mais qu'une polymérisation analogue à celle mise récemment en évidence pour le phosphate correspondant ([3]) conduise à des solutions visqueuses et à la formation de gommes, ce qui s'oppose à sa cristallisation et à sa caractérisation.

Nous trouvons encore une preuve de son existence dans les faits suivants : par calcination dans le vide, le biarséniate monomagnésien se transforme, à 550°, en métaarséniate de magnésium dont le spectre de rayons X est caractéristique. Le produit microcristallin obtenu à partir de la pellicule,

porté à 500° dans le vide de façon à éliminer l'excès d'acide arsénique qu'il contient, conduit à un composé de spectre identique.

En résumé, alors qu'un travail publié en 1953 ([4]), pendant la poursuite de nos recherches, confirmait l'existence des orthoarséniates bi et trimagnésiens que nous avions déjà signalés, mais se limitait à l'examen des solutions titrant au maximum 42 % de As_2O_5, ce qui soulignait implicitement les difficultés rencontrées au-delà, nous avons donc pu, par l'ensemble de nos résultats à 60 et à 20°, caractériser sans ambiguïté à ces deux températures : le biarséniate monomagnésien, deux hydrates de l'orthoarséniate bimagnésien, un orthoarséniate trimagnésien et mettre en évidence l'existence d'un orthoarséniate monomagnésien qui ne peut être stable que dans un domaine très restreint et à 20° seulement.

([1]) H. Guérin, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1740.
([2]) H. Guérin, F. Larèze et P. Mattrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1077.
([3]) R. Pfanstiel et R. K. Iler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5510.
([4]) T. Takahashi et K. Sasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, *Ind. Chem. Sect.*, 56, 1953, p. 843.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences de Nancy.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités histologiques du bois de quelques* Peucedanum; *les divers types de fibres aréolées dans le cylindre ligneux des Ombellifères*. Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Dans l'anneau ligneux de la tige des Ombellifères xérophiles, nous distinguons quatre types de trachéides et de pseudo-trachéides, basés sur la face interne lisse ou striée, puis sur l'absence ou la présence de perforations; ces dernières se montrent rares chez les pseudo-trachéides.

Au cours de nos précédentes recherches histologiques sur le cylindre ligueux des Ombellifères, nous avons étudié des xérophytes classés dans les genres *Hydrocotyle*, *Gymnophyton*, *Trachymene*, *Xanthosia*, *Eryngium*, *Bupleurum*, *Pituranthus*, *Heteromorpha*. La Note présente comporte l'examen, au même point de vue, de quatre espèces de *Peucedanum* : *P. elongatum* E. M., *P. ferulaceum* Thünb., *P. galbanum* Benth. et Hook de la Colonie du Cap, *P. fraxinifolium* Hiern. du Sud-Ouest africain.

Chez le *P. elongatum*, le *P. ferulaceum* et le *P. galbanum*, les vaisseaux du bois sont plongés dans un cylindre fibreux, réunis soit en groupes de dimensions variables, soit en files radiales plus ou moins longues; leur calibre ne dépasse guère 36 μ. Le diamètre des fibres varie de 7 à 18 μ avec une paroi épaisse de 3 à 7 μ. Le *P. fraxinifolium* se distingue par les rayons médullaires flexueux séparant des secteurs fibreux où les vaisseaux sont plus nombreux que dans les trois autres espèces et leur calibre plus accentué (jusqu'à 90 μ).

Les coupes longitudinales nous révèlent, dans le xylème de ces quatre espèces, la prédominance des fibres libriformes. Le cylindre ligneux de *P. galbanum* et de *P. ferulaceum* possède d'autre part d'assez nombreux amas de trachéides à face interne lisse, les unes dépourvues, les autres pourvues de perforations; les ponctuations aréolées très rapprochées, en files régulières, affectent la forme circulaire ou elliptique, avec des fentes obliques parallèles ou entrecroisées.

Chez le *P. galbanum*, leur longueur varie de 100 à 360 μ; chez le *P. ferulaceum*, elle peut s'élever jusqu'à 500 μ. A ces trachéides se joignent des pseudo-trachéides, longues de 250 à 400 μ, constituées de deux à quatre éléments superposés, à aréoles circulaires, elliptiques ou étirées.

Le *P. elongatum* diffère par la face interne des trachéides munie d'épaississements spiralés très nets; ici, les pseudo-trachéides sont bien moins nombreuses que dans les deux espèces précédentes.

Le *P. fraxinifolium* fait exception par la rareté des trachéides. Par contre, les pseudo-trachéides se montrent assez abondantes; leur longueur atteint parfois 500 μ et leur largeur 20 μ; elles se composent de trois à huit éléments superposés; les cloisons transversales sont tantôt perpendiculaires à l'axe, tantôt plus ou moins obliques; les aréoles elliptiques, ovoïdes ou étirées. La face interne reste lisse.

Il résulte de l'ensemble de nos recherches que, dans le cylindre ligneux de ces Ombellifères, on observe, chez presque toutes les espèces, la coexistence de fibres libriformes et de trachéides à ponctuations aréolées. La prépondérance de ces dernières ne se voit que chez quelques *Hydrocotyle* du Cap (*H. virgata*, *H. arbuscula*, *H. Solandra*) et divers *Xanthosia* d'Australie. Dans les autres genres examinés, ce sont les fibres libriformes qui prédominent; les trachéides forment alors des amas disséminés. Le plus fréquemment, le bois de chaque espèce renferme à la fois des « trachéides vraies » qui restent fermées et des « trachéides ouvertes » pourvues de perforations circulaires, ovales ou elliptiques. De plus, tandis que, chez certaines espèces, la face interne des trachéides reste lisse, chez d'autres elle présente des épaississements lignifiés annulaires, spiralés ou réticulés.

Assez souvent, le bois de ces xérophytes contient aussi des files verticales d'éléments de parenchyme sclérifié munis de ponctuations aréolées; de telles files terminées en pointe effilée, ne diffèrent des trachéides que par la présence d'une ou plusieurs cloisons transversales. Ici encore, suivant les espèces, nous distinguerons deux types, caractérisés l'un par la face interne lisse, l'autre par la striation spiralée ou réticulée.

Par contre, les perforations de la paroi semblent beaucoup plus rares chez les pseudo-trachéides que chez les trachéides.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

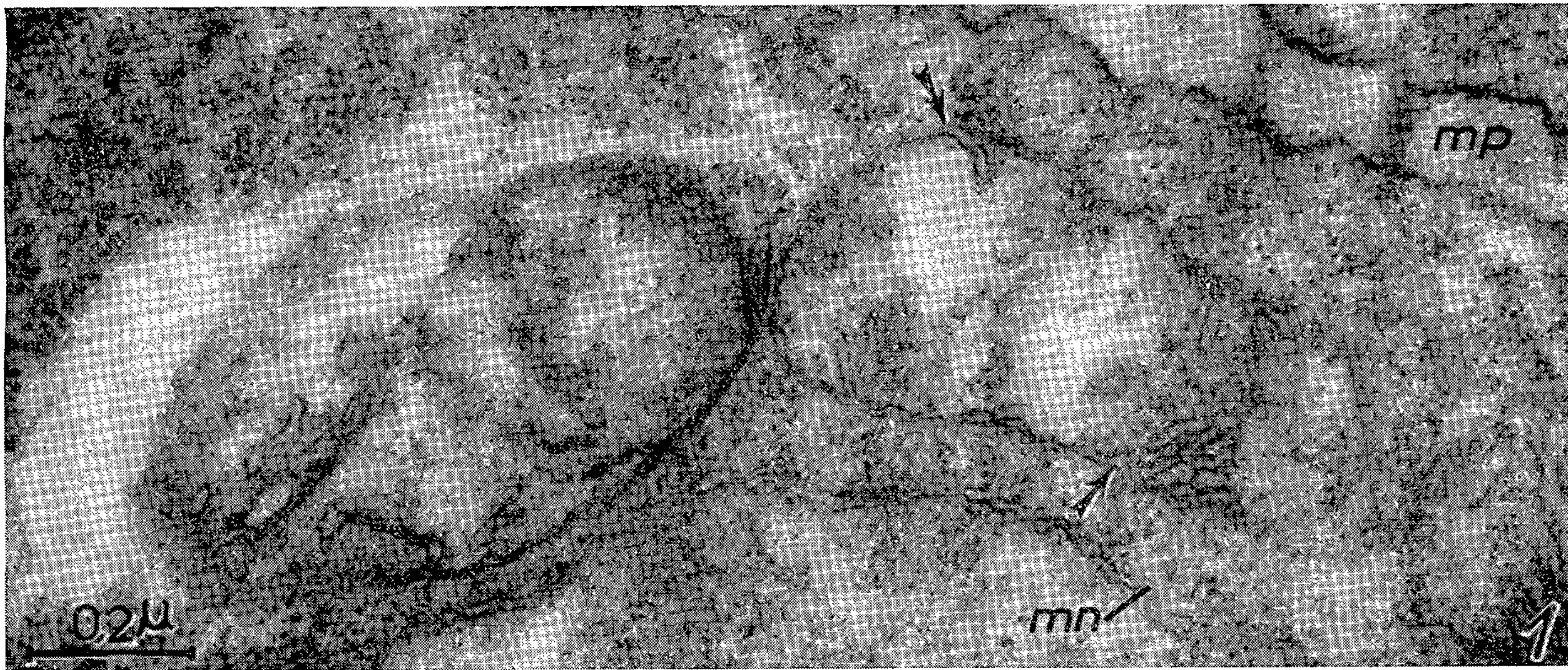
CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des infrastructures de mitochondries au cours de la différenciation cellulaire.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

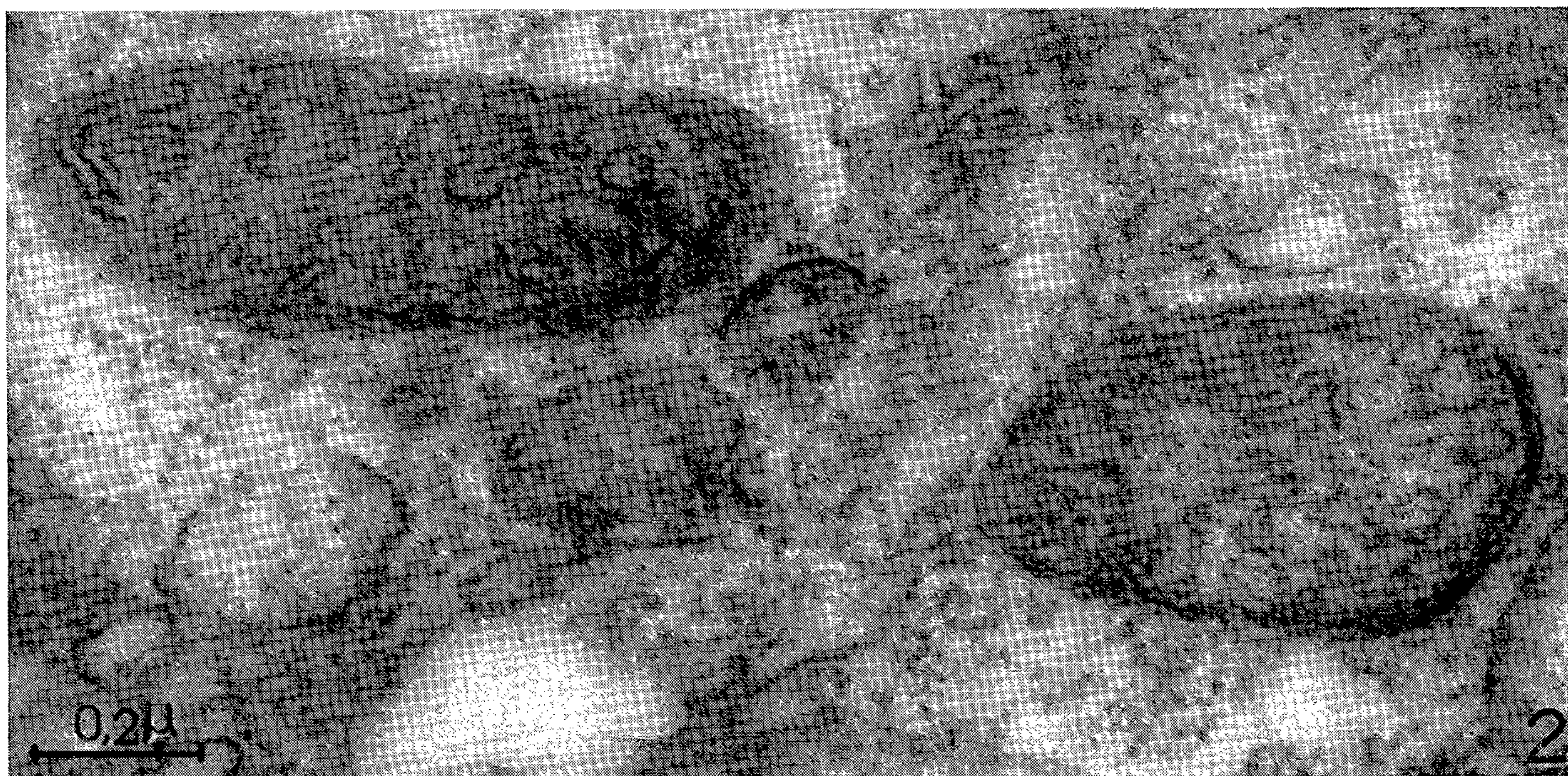
L'infrastructure des mitochondries évolue au cours de la différenciation cellulaire. La surface des membranes internes (tubules et crêtes) augmente et passe par un maximum au moment où les cellules photosynthétisantes semblent les plus actives, elle diminue dans les cellules qui ont accumulé de l'amidon.

La Cytologie classique a fait connaître le comportement morphologique du chondriome au cours de la différenciation cellulaire. Les modifications les plus accusées concernent généralement les plastes, tandis que les chondriosomes ne semblent varier que faiblement. Dans les cas les plus nets, ils passent seulement de l'état de grains (mitochondries) à l'état de filaments onduleux (chondriocontes), sans changement considérable de leur diamètre.

L'emploi du microscope électronique a dévoilé les infrastructures de ces organites et leur variabilité. Limités par une double pellicule dense aux électrons, ils renferment une substance fondamentale plus ou moins homogène, parcourue soit par des tubules, soit par des doubles lames ou « crêtes », généralement sinueuses et constituant des cloisons incomplètes. L'une et l'autre de ces structures dérivent de replis, vers l'intérieur du chondriosome, de la couche interne de la pellicule double périphérique (*fig.* 1, 3, 6 et 9). Tubules et crêtes sont plus ou moins développées selon les cellules, mais les rapports entre le développement de ces structures, la différenciation et l'activité cellulaire semblent avoir très peu retenu l'attention. Dans les cellules végétales, la seule indication à ce sujet, à notre connaissance, est due à Lund, Vatter et Hanson ([1]). D'après ces auteurs, les mitochondries des cellules méristématiques de la racine de Maïs se distinguent de celles des tissus différenciés par l'aspect granuleux et plus dense de leur substance fondamentale. De plus, aux lieux où la respiration est la plus active, les mitochondries ont des crêtes plus développées, mais les auteurs restent réservés sur les liens entre ces deux faits. Nous comparerons ici, dans deux matériels différents : les bourgeons de *Chrysanthemum segetum* et d'*Elodea canadensis*, les infrastructures des chondriosomes au cours de la différenciation, soit des cellules essentiellement photosynthétisantes, soit des cellules qui accumulent de l'amidon (cellules médullaires). L'évolution des chondriosomes est pratiquement identique dans les deux espèces.

Les cellules les plus méristématiques renferment des mitochondries à contenu relativement granuleux, mais de densité irrégulière. Ce qui les caractérise le plus nettement est le faible développement des crêtes internes (*fig.* 1 et 9).


mp
mn
0,2μ
1


0,2μ
2


0,2μ
3

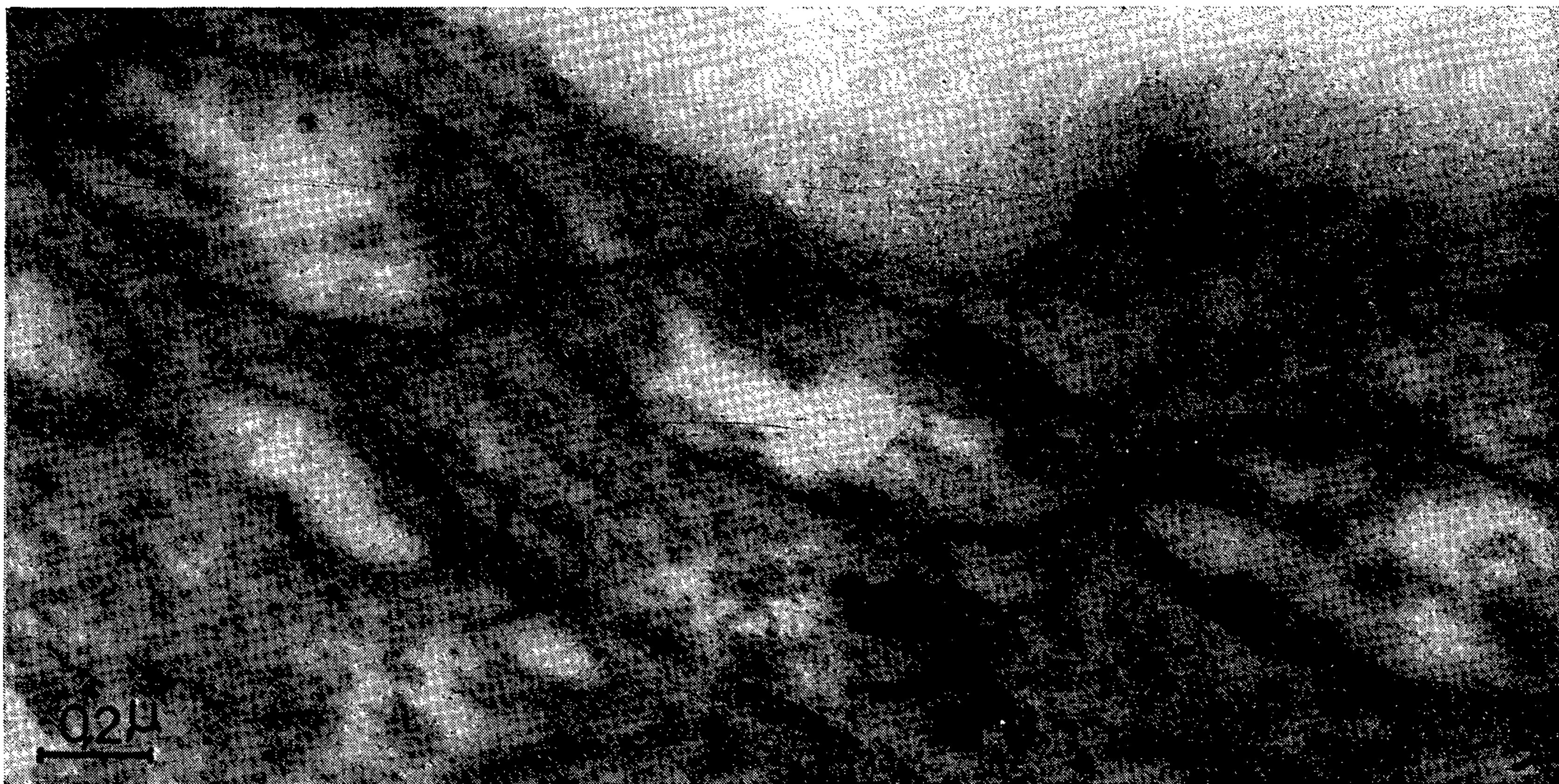

0.2μ
4


0.2μ
5


0,2μ
6


0,2μ
7


0,2μ
8


0.2μ


0.2μ
10


0.2μ
11

Au cours de la différenciation cellulaire, tandis que le cytoplasme s'hydrate, la densité de la substance fondamentale des mitochondries varie peu ou augmente et devient plus homogène. A cet état, elles apparaissent donc plus sombres que le cytoplasme. De plus, les crêtes se développent considérablement et se serrent, sinueuses, dans le substrat (*fig.* 2). Cette abondance de surfaces internes passe par un maximum dans des cellules encore jeunes, et manifestement en pleine activité (*fig.* 3, 4 et 10). Lorsque l'activité se maintient (cellules chlorophylliennes foliaires), la densité de la substance fondamentale et l'abondance des crêtes subsistent alors que la différenciation s'achève (*fig.* 11). Mais, lorsque les cellules évoluent en cellules à réserves, ou bien donnent des signes de sénescence, le contenu des chondriosomes devient plus clair aux électrons et les surfaces internes, au lieu de crêtes étendues, se résolvent en tubules sinueux et dilatés, qui laissent de plus en plus d'espaces non structurés, d'apparence vide (*fig.* 5, 6, 7 et 8).

Bien que la microscopie électronique seule ne permette pas de préciser les rapports entre le développement des surfaces internes et le fonctionnement des chondriosomes, on peut conclure que ces surfaces sont plus développées dans les cellules à grande activité de photosynthèse que dans les cellules âgées ou peu actives. L'infrastructure des mitochondries est donc, comme celle des plastes, un élément important de la différenciation cellulaire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 8. — *Chrysanthemum segetum*, point végétatif et ébauches foliaires. (× 72 000.)

Fig. 1. — État peu structuré des mitochondries dans une cellule des plus méristématiques. On voit la double paroi dont la couche interne n'émet que des replis courts (flèches), ce qui laisse beaucoup d'espaces dépourvus de membranes. *mp*, membrane pectocellulosique; *mn*, membrane nucléaire.

Fig. 2. — Augmentation considérable du nombre des crêtes mitochondriennes dans une cellule apicale au tout premier stade de sa différenciation. Disposition irrégulière des structures internes à la manière d'un « puzzle ».

Fig. 3. — Persistance de l'état très structuré des mitochondries d'une cellule apicale en cours de spécialisation. Les flèches témoignent de l'activité de la paroi interne de la double membrane limitante.

Fig. 4. — Mitochondries à longues crêtes dans une cellule médullaire encore active.

Fig. 5. — Régression des crêtes internes mitochondriennes dans une cellule médullaire moins active et remplacement par des protubérances en forme de tubules. Noter l'abondance des profils internes ovales ou circulaires.

Fig. 6. — Mitochondries peu structurées des cellules médullaires montrant l'édification des tubules mitochondriens par des invaginations en forme de doigts de gant de la paroi interne de la double membrane limitante (*voir* flèches).

Fig. 7 et 8. — Mitochondries de cellules médullaires peu actives, longtemps après l'achèvement de leur différenciation. État peu structuré, contenu clair, peu dense aux électrons.

Fig. 9, 10 et 11. — *Elodea canadensis.* (× 50 000.)

Fig. 9. — Mitochondries, peu structurées, d'une cellule fortement méristématique. Contenu clair aux électrons, crêtes courtes, issues de la couche interne de la double membrane limitante (visible au lieu marqué d'une flèche).

Fig. 10. — Mitochondries très structurées, à crêtes longues, d'une cellule chlorophyllienne de feuille adulte. (Bord d'un chloroplaste à la partie supérieure gauche.)

Fig. 11. — Autre exemple de mitochondries à longues crêtes sinueuses dans une cellule de feuille, à la fin de la différenciation.

(1) H. A. Lund, A. E. Vatter et J. B. Hanson, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 87-98.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la gomme du* Cedrela odorata L. Note (*)
de Mme **Lucienne Bézanger-Beauquesne**, M. **Jacques Chosson** et Mlle **Françoise Verhille**, présentée par M. René Souèges.

Dans cette gomme de Méliacée les auteurs ont identifié et dosé de l'acide glycuronique, du galactose, de l'arabinose et du rhamnose. Le noyau résistant osuronique est constitué d'acide glycuronique et de rhamnose.

Un copieux échantillon de gomme nous avait été adressé en 1951 de Pobé (Dahomey). L'arbre producteur de cette sécrétion spontanée fut identifié ultérieurement avec certitude grâce à l'envoi de rameaux portant des feuilles et des fruits : il s'agit bien du *Cedrela odorata* L. (Méliacées), originaire d'Amérique du Sud et acclimaté dans certaines régions d'Afrique. C'est le Cèdre Acajou ou Acajou femelle, intéressant par sa croissance très rapide et son bois léger, odorant, qui sert surtout à la confection de coffrets à cigares.

La gomme brute se présente en longues coulées brun foncé, fortement adhérentes à l'écorce. La meilleure technique de purification consiste à la dissoudre dans la soude à 4 %, à acidifier par l'acide chlorhydrique dilué et précipiter par l'alcool à 95°. Après redissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool fort on obtient une poudre blanc ivoire contenant 12,8 % d'eau, qui ne renferme ni amidon, ni tanin. De caractère uronique (réaction de Tollens au naphtorésorcinol positive, bande d'absorption typique), elle donne avec l'eau une pseudo-solution visqueuse, légèrement acide, à peine dextrogyre et à peine réductrice, précipitant par l'acétate basique de plomb et par l'alcool fort.

La technique de Duclaux y décèle la présence d'un acide volatil, vraisemblablement acétique : 3,5 % de la gomme anhydre (trois fois plus dans la gomme brute). Les groupements OCH_3 sont évalués, par la semimicrométhode de Zeisel, à environ 3 %, ce qui avoisine les teneurs

des gommes Mesquite (*Prosopis juliflora*, Légumineuses) et adragante. La gomme anhydre fournit 8,6 % de cendres, en grande partie hydrosolubles. Celles de la gomme brute contiennent : sulfates, phosphates, potassium, calcium, magnésium; leur alcalinité correspond à 32 ml de solution N pour 100 g de gomme.

En hydrolysant la gomme purifiée par l'acide sulfurique à 4 % au bain-marie bouillant, on observe une libération progressive de réducteur et une augmentation simultanée de la déviation polarimétrique jusqu'aux environs de la 6e heure, après quoi la rotation diminue tandis que le réducteur se stabilise pratiquement. Exprimé en glucose et rapporté à la matière organique de la gomme anhydre, le réducteur final représente 68 % (gomme arabique, 92; gomme adragante, 78; gomme de *Sterculia*, 48).

Pour la détermination des constituants et l'étude de la dégradation on utilise le passage sur résines échangeuses d'ions et la chromatographie sur papier (technique descendante, emploi du butanol acétique de Partridge) en présence de témoins appropriés (révélation par le phtalate d'aniline). La diagnose des glucides est effectuée par les méthodes usuelles à partir de l'hydrolysat total, des fractions neutres et acides obtenues par échanges d'ions et des éluats aqueux correspondant aux différentes zones des chromatogrammes repérées grâce à une révélation marginale. On caractérise ainsi :

Acide glycuronique (réaction d'Ehrlich à l'acétate basique de plomb, oxydation nitrique en saccharate acide de potassium à 40 % de potassium, formation de glycuronate de cinchonine, F 205°) (1);

Galactose (phénylosazone, F 185°, oxydation nitrique en acide mucique, F 256°);

Arabinose (phénylosazone, F 170°, α-méthylphénylhydrazone, F 167°, parabromophénylhydrazone, F 168°);

Rhamnose (parabromophénylosazone, F 218°, paranitrophénylhydrazone, F 190°) (2).

Le dosage de l'*acide glycuronique* par décarboxylation (modification du procédé de Tollens et Lefèvre) indique pour la gomme anhydre une teneur moyenne de 26 %. Le chauffage de la gomme en milieu acide suivant la méthode de Tollens libère du furfural et du méthylfurfural qui se combinent avec le phloroglucinol sous forme d'une substance brune soluble dans l'alcool fort (rhamnose) ou insoluble (acide uronique, arabinose) : d'où l'obtention des teneurs en *arabinose* et en *rhamnose*, respectivement 33,4 et 2,2 % de la gomme anhydre. Quant au *galactose*, la gomme en contient au moins 17 %, d'après sa transformation en acide mucique dosé pondéralement (3).

Appliquée aux étapes successives de l'hydrolyse acide, la chromatographie sur papier fournit un véritable film de la dégradation. L'acide

uronique commence à se libérer en moins de 1 h bien que subsistent toujours des spots d'acides osuroniques transitoires plus ou moins nombreux. Galactose et arabinose apparaissent dès les premières minutes, mais le rhamnose ne se manifeste qu'après 10 h. On en conclut que la gomme du *Cedrela odorata* L. comporte un acide osuronique résistant fait d'acide glycuronique et de rhamnose, sur lequel sont greffés de l'arabinose et du galactose plus facilement séparables. Ses constituants glucidiques sont les mêmes que ceux de plusieurs gommes d'*Acacia* (gomme arabique, entre autres) et de certaines gommes de gommes-résines d'Ombellifères récemment étudiées (4). Cependant, l'assemblage fondamental osuronique comporte ici non plus du galactose mais du rhamnose en faible quantité. Dans les gommes étudiées jusqu'ici, on n'avait pas encore, à notre connaissance, signalé de noyau résistant *glycuronosido-rhamnose*.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) Malgré la teneur en méthoxyles, la chromatographie sur papier ne révèle pas d'acide méthylglycuronique.

(2) Points de fusion instantanée, concordant avec ceux des témoins et satisfaisant à l'épreuve du mélange.

(3) C'est là une limite inférieure, l'oxydation nitrique dépendant largement du mode de liaison du galactose.

(4) J. Chosson. *Les gommes de deux gommes-résines* (Asa fœtida, *Gomme ammoniaque*) [*Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Lille, 1958].

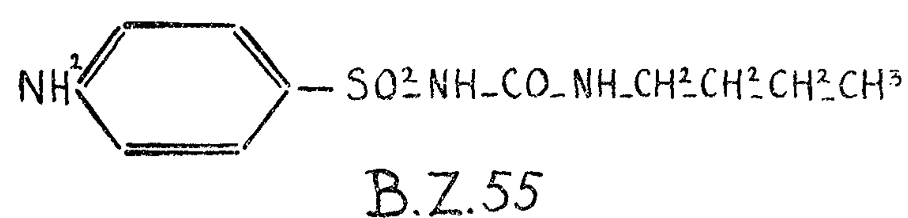
(*Laboratoire de Matière médicale,*
Faculté de Médecine et de Phormacie, Lille.)

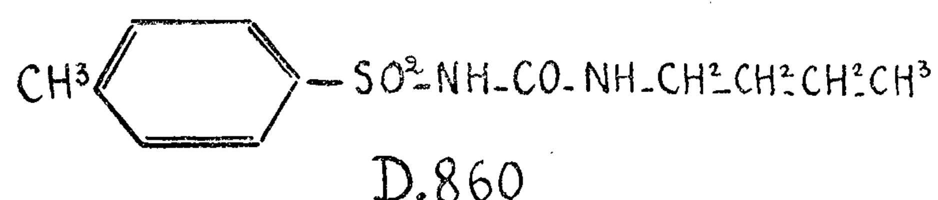
EMBRYOLOGIE. — *Influence de trois sulfamides hypoglycémiants sur la Ratte gestante*. Note de MM. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

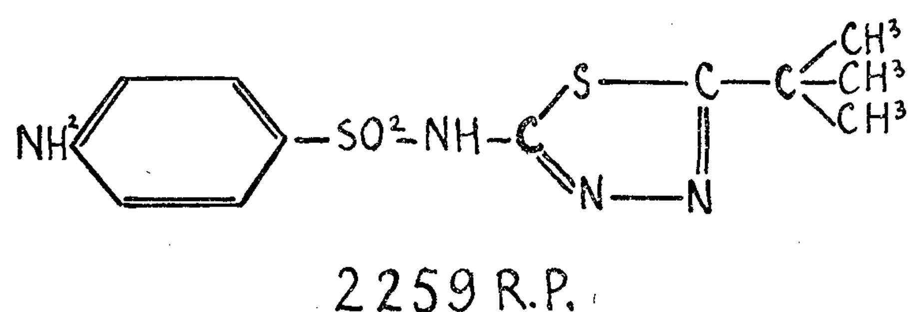
L'action de trois sulfamides hypoglycémiants : BZ_{55}, D_{860}, 2259 R. P. a été étudiée chez la Ratte gestante. Seul, le BZ_{55} provoque un fort pourcentage de malformations fœtales, le D_{860} est très faiblement tératogène, et le 2259 R. P. n'a déterminé aucune anomalie. L'activité tératogène des deux premiers corps ne semble pas liée à leurs effets hypoglycémiants.

Au cours de recherches sur les relations entre les variations du métabolisme glucidique et la gestation, nous avons constaté qu'un sulfamide hypoglycémiant le BZ_{55} (1) et (3) provoque chez le Rat des avortements et de fréquentes anomalies fœtales. Le pourcentage des malformations est considérable : il varie de 25 à 40 % selon les conditions expérimentales. Presque toutes les anomalies (95 %) intéressent l'œil : il s'agit d'anophtalmies, de microphtalmies uni ou bilatérales et de lésions variées de la

rétine et du nerf optique. De plus, les atteintes du nerf optique et de la rétine s'observent non seulement au niveau d'yeux déjà diagnostiqués anormaux à l'examen macroscopique, mais également chez des fœtus d'apparence normale. Le pourcentage réel des malformations provoquées par le BZ_{55} est donc difficile à évaluer mais il est certainement supérieur à celui qui vient d'être indiqué. En effet, dans nos statistiques, les anomalies occultes, découvertes à l'examen microscopique ne sont pas incluses.







De plus, l'action tératogène du BZ_{55} s'est avérée très générale. Elle s'est manifestée sur quatre lignées différentes de Rattes.

Tableau I.

Action de trois sulfamides hypoglycémiants, donnés du 1er *au* 12e *jour de la gestation à la dose de* 200 mg.

Traitement.	Nombre de Rattes.	Nombre d'avortements.	Nombre de fœtus vivants.	Nombre de fœtus morts.	Nombre de fœtus présentant des malformations apparentes.
Témoins.........	15	0	142	–	–
BZ_{55}............	42	18	183	40	48
D_{860}............	41	15	208	32	4
2259 R. P........	21	7	126	0	0

Il semblait donc important de savoir si cette propriété du BZ_{55}, jusque, là insoupçonnée, était due à son action hypoglycémiante.

Pour examiner ce problème les expériences ont été étendues à deux autres sulfamides hypoglycémiants : le D_{860} et le 2259 R.P. Toutes les expériences ont été faites sur des rattes primipares, d'un poids moyen de 150 à 180 g, maintenues à une température constante et à une alimentation compor-

tant des biscuits du commerce supplémentés de viande, de blé et de verdure. Les trois sulfamides hypoglycémiants ont été administrés du 1er au 12e jour de la gestation, par voie buccale, à la dose quotidienne de 200 mg ou de 350 mg selon les expériences. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et par des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans le frottis est considérée comme le 1er jour de la gestation. Les rattes traitées et témoins ont été sacrifiées au gaz d'éclairage au 16e ou au 20e jour de la gestation.

Les trois sulfamides sont bien supportés par les rattes gestantes : sur 134 animaux traités aucun accident mortel n'a été observé. Toutefois malgré l'état général satisfaisant des mères, la gestation est perturbée et les avortements sont fréquents.

Comme le montre le tableau I qui résume les résultats obtenus avec des doses quotidiennes de 200 mg, la fréquence des avortements varie avec le sulfamide administré. C'est le BZ_{55} qui s'avère le plus nocif puisque le pourcentage des avortements atteint 43 % contre 36 et 33 % pour les deux autres sulfamides.

Mais si la nocivité de ces trois sulfamides est assez voisine, leur action sur le développement fœtal est nettement différente.

Seul le BZ_{55} possède une forte activité tératogène, parmi les fœtus vivants 26 % présentent des malformations oculaires graves. Le D_{860} est très faiblement tératogène, seuls 4 fœtus sur 208, soit 2 %, étaient atteints d'anomalies oculaires ou nerveuses. Enfin le troisième sulfamide, le 2259 R.P., n'a provoqué aucune malformation.

TABLEAU II.

Action de trois sulfamides hypoglycémiants, donnés du 1er au 12e jour de la gestation à la dose de 350 mg.

Traitement.	Nombre de Rattes.	Nombre d'avortements.	Nombre de fœtus vivants.	Nombre de fœtus morts.	Nombre de fœtus présentant des malformations apparentes.
Témoins	6	0	49	–	–
BZ_{55}	7	7	–	–	–
D_{860}	11	6	48	8	2
2259 R. P.	12	5	69	1	0

Aussi nous sommes-nous demandés si ces substances n'avaient pas un seuil tératogène différent. Nous avons alors, dans une deuxième série d'observations, augmenté les doses quotidiennes de 200 à 350 mg (tableau II). Dans ces conditions on constate que le BZ_{55} arrête la gestation chez tous les animaux tandis que les deux autres sulfamides provoquent des avortements un peu plus fréquents que lors des expériences précédentes. Toutefois, malgré l'augmentation des doses, le 2259 R.P. ne produit aucune malfor-

mation et le D_{860} ne manifeste qu'une faible activité tératogène : seulement 4 % des fœtus sont anormaux.

Les expériences rapportées ici montrent la nocivité des sulfamides hypoglycémiants pour la Ratte gestante. Donnés à fortes doses ils provoquent un fort pourcentage d'avortements. Néanmoins il existe une grande différence dans l'action qu'exercent ces substances sur le développement fœtal. Seul le BZ_{55} a un fort pouvoir tératogène, celui du D_{850} est très faible et le 2259 RP n'a provoqué au cours de nos expériences aucune malformation.

Le pouvoir hypoglycémiant de ces trois corps étant sensiblement analogue, l'activité tératogène du BZ_{55} ne semble pas devoir être attribuée à la perturbation du métabolisme glucidique, mais à une autre propriété encore inconnue de ce corps.

(1) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.
(2) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 460.

(Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la spécificité zoologique de substances hypophysaires thyréotropes. Activité comparée d'hypophyses de Mammifères sur la Souris et sur la Truite à* 20°C. Note de M. **Yves Alain Fontaine**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les pouvoirs thyréotropes d'hypophyses de Mammifères mesurés par rapport à un même standard apparaissent plus élevés si le dosage est fait sur un Téléostéen à une température de 20 ou 25°C que s'il est effectué sur un Mammifère. La différence est plus importante avec l'hypophyse de Rat thyroïdectomisé qu'avec celle de Rat normal, mais n'est pas observée dans le cas du plasma. L'interprétation de ces faits est discutée.

Nous avons décrit précédemment trois méthodes permettant la mesure quantitative du pouvoir thyréotrope, basées sur la fixation thyroïdienne de ^{131}I d'un Mammifère et de deux Téléostéens maintenus à température élevée (1), (2), (3). Sur chacun de ces récepteurs les divers extraits hypophysaires mammaliens étudiés agissent qualitativement de façon semblable, c'est-à-dire que, dans un intervalle de doses convenable, la réponse croît de la même manière en fonction du logarithme de la dose. Cependant, comparée à celle du standard, l'activité thyréotrope d'extraits hypophysaires d'une espèce donnée de Mammifères apparaît, quand elle est déterminée sur l'Anguille à 25° C (2), plus élevée que lorsque sa mesure est faite sur la Souris (1). Le pouvoir thyréotrope d'hypophyses de Rats (nourris d'un régime pauvre en iode) était de 3,46 unités USP/mg (mesure sur l'Anguille) et de 0,78 unités USP/mg (mesure sur la Souris). Celui de l'hy-

pophyse de bœuf était respectivement de 0,065 et 0,027 unités USP/mg. Ces résultats ayant été obtenus sur des lots différents d'hypophyses apportaient seulement une indication; les fortes teneurs trouvées sur l'Anguille n'en étaient pas moins troublantes car elles étaient bien plus élevées que les chiffres donnés dans la littérature pour les espèces considérées. De plus, des expériences préliminaires nous ont permis d'observer un fait analogue sur la Truite à 20°.

Nous nous sommes demandé en outre si cette augmentation apparente du pouvoir thyréotrope d'un extrait hypophysaire brut mammalien, lorsqu'il est mesuré sur un Téléostéen dans une eau de température relativement élevée, ne pouvait pas avoir une ampleur variable selon l'extrait considéré. Cette hypothèse permettait de rendre compte, au moins *pro parte*, des contradictions relevées dans la littérature au sujet de l'influence de la thyroïdectomie sur le stock thyréotrope hypophysaire chez le Rat ([3]). En effet, certains auteurs ([4]), utilisant des Poïkilothermes comme récepteurs, concluaient à une augmentation de ce stock alors que mesuré sur des Mammifères, celui-ci paraissait inaltéré ([4]) ou même diminué ([5]).

Afin de juger de la validité de cette interprétation et de préciser les faits observés précédemment nous avons réalisé l'expérience suivante :

Des Rats ♂ Wistar, dont un certain nombre avait été thyroïdectomisé deux mois auparavant, sont sacrifiés à l'âge de cinq mois. A ce moment le degré de thyroïdectomie est estimé au moyen de ^{131}I ([5]), par rapport aux témoins. Le lot de Rats thyroïdectomisés dont les hypophyses et le plasma ont été utilisés ici étaient en moyenne thyroïdectomisés à 96 %.

Les résultats suivants, résumés dans le tableau, ont été obtenus :

Pouvoir thyréotrope (*) *apparent déterminé par rapport à celui du standard supposé égal* (860 mμ/mg) *sur les deux récepteurs.*

	Dosage sur la		Rapport des deux pouvoirs thyréotropes apparents.
	Souris.	Truite à 20°C.	
Hypophyse de Rat normal	292 (224-387)	656 (222-1935)	2,2
Hypophyse de Rat thyroïdectomisé	181 (138-249)	722 (378-1387)	3,9
Plasma de Rat thyroïdectomisé	8,2 (5,2-12,9)	9,6 (3,3-27,9)	1,1

(*) Exprimé en milliunités par milligramme de poids sec pour les hypophyses, par millilitre pour le plasma. Entre parenthèses les limites d'erreur correspondant à $p = 0,05$.

Les pouvoirs thyréotropes des extraits des poudres acétoniques des hypophyses des Rats normaux et thyroïdectomisés, et celui du plasma brut de ces derniers sont déterminés simultanément sur la Souris nourrie d'un régime riche en caséine iodée et sur la Truite à jeun à 20° selon les techniques précédemment décrites ([1]), ([3]). Sur les Truites comme sur les Souris on mesure les réponses obtenues avec deux ou trois doses du standard et de

chacun des deux extraits hypophysaires et celle produite par une dose de plasma (1 ml). Les rapports d'activités et leurs limites correspondant à $p = 0{,}05$ sont calculés par analyse de covariance comme dans un précédent travail ([1]). Les pouvoirs thyréotropes sont exprimés en milli unités USP, le standard — préparé à partir d'hypophyse de Bœuf et titrant 860 mu/mg — étant pris pour base.

1. Sur la Souris nous vérifions donc la diminution du pouvoir thyréotrope hypophysaire après thyroïdectomie ([5]) (le rapport de l'activité thyréotrope des hypophyses des Rats thyroïdectomisés à celle des Rats normaux étant de 0,58 avec des limites, pour $p = 0{,}05$, égales à 0,41 et 0,80).

2. Sur la Truite à 20° C le pouvoir thyréotrope apparent de chacun des lots d'hypophyses est plus élevé que sur la Souris. Cette différence est la plus importante dans le cas des animaux thyroïdectomisés (elle est alors significative). Aussi, d'après les résultats obtenus sur ce récepteur, la thyroïdectomie semblerait-elle augmenter légèrement le stock thyréotrope hypophysaire.

Ces résultats peuvent donc expliquer, au moins partiellement, les différences entre les données apportées par divers auteurs en ce qui concerne l'influence de la thyroïdectomie sur le pouvoir thyréotrope hypophysaire du Rat mesuré sur des Homéothermes ou des Poïkilothermes.

3. Au contraire le plasma de Rats thyroïdectomisés a des pouvoirs thyréotropes très voisins sur l'un et l'autre récepteur.

Ces faits suggèrent que l'activité thyréotrope de l'hypophyse est supportée par un complexe de composition variable, ou par plusieurs substances en proportions variables, ces variations modifiant différemment l'activité thyréotrope, selon le récepteur utilisé.

Certains éléments de ce complexe potentialisant son action sur la thyroïde de la Truite à 20° ou bien des substances douées d'activité thyréotrope seulement sur ce dernier récepteur seraient présents dans les extraits d'hypophyses de Mammifères en quantités variables selon l'espèce, l'état physiologique du donneur ou le degré de purification de l'extrait. Ces éléments d'un complexe ou ces substances auraient été éliminés en grande partie du standard purifié; au contraire leur concentration serait largement augmentée dans l'hypophyse de Rat par la thyroïdectomie.

Pour préciser ces hypothèses nous avons entrepris des essais de fractionnement de ces extraits hypophysaires dans le but de séparer ces éventuelles substances, actives seulement sur la Truite, de l'hormone thyréotrope mammalienne proprement dite.

Une investigation supplémentaire sera également nécessaire pour juger du rôle physiologique éventuel de ces substances dans l'hypophyse de Mammifères. Le fait que ces substances ne semblent pas se retrouver dans

le plasma du Rat thyroïdectomisé, du moins pas en proportion comparable à celle de l'hormone thyréotrope proprement dite, tend toutefois à montrer qu'elles ne joueraient pas un rôle hormonal chez ces Mammifères.

(1) Y. A. Fontaine, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 183-207.
(2) J. Leloup et Y. A. Fontaine, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 229-247.
(3) M. Fontaine et Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 169-173.
(4) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 449-451.
(5) Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1119-1133.

(*Laboratoire de Physiologie d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

NUTRITION. — *Différences et analogies des effets de la carence en riboflavine sur le métabolisme du* D *et du* L-*tryptophane*. Note (*) de Mme **Francine Charconnet-Harding** et M. **Jean-Claude Blum** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Rat carencé en riboflavine, l'administration de L-tryptophane provoque l'excrétion urinaire d'acétylcynurénine avec seulement des traces de cynurénine, alors qu'une surcharge de D-tryptophane entraîne l'élimination de tryptophane en nature et de cynurénine non acétylée vraisemblablement de forme D. Par ailleurs, les deux formes L et D du tryptophane conduisent aux mêmes dérivés anormaux.

Il est classique d'admettre que certains D-aminoacides sont utilisés par l'organisme selon un processus de stéréonaturalisation qui se fait en deux temps : désamination oxydative conduisant à l'acide cétonique correspondant, transamination de l'acide cétonique en L-aminoacide. La première étape nécessite le concours de D-aminophérases dont le coenzyme est un flavinenucléotide; les transaminases ont comme co-facteur le phosphate de pyridoxal. Les vitamines B_2 et B_6 interviennent donc dans les deux phases de la stéréonaturalisation.

Dans le cas du tryptophane, le problème se complique du fait que la riboflavine et la pyridoxine semblent également nécessaires au métabolisme de la forme naturelle, à savoir le L-tryptophane. Les avitaminoses B_6 (2) et B_2 (3) conduisent, en effet, à des déviations différentes et caractéristiques qu'il est facile d'observer chez le Rat. Seuls sont excrétés en commun acétylcynurénine et acide xanthurénique, ce dernier en quantités moins importantes dans l'avitaminose B_2.

Cependant, la méthode des surcharges a montré de profondes différences quant aux effets de la carence en pyridoxine sur le métabolisme du L et du D-tryptophane (4), (5), (6). En est-il de même pour la carence en riboflavine ? C'est à cette question que tente de répondre le présent travail.

Composition des régimes et conditions expérimentales. — Le régime carencé avait la composition suivante :

	En g par kg de régime sec.
Caséine dévitaminée	149
Cystine	1
Sels minéraux	40
Saccharose	690
Cellulose	20
Margarine	90
Huile de tournesol	10

Vitamines :

	En mg par kg de régime sec.
Thiamine	4
Pyridoxine	5
Pantothénate de calcium	30
Acide para-aminobenzoïque	500
Acide folique	1
Nicotinamide	30
Inositol	200
Vitamine K	5
Tocophérol	30
Vitamine B_{12}	0,012
Biotine	0,200
Choline	1000

Les vitamines A et D sont apportées deux fois par semaine sous forme de concentré dilué dans l'huile.

Le régime complet comprenait en plus 5 mg de riboflavine par kilogramme.

L'expérience a porté sur 30 rats albinos (souche Wistar, élevage français) pesant en moyenne 42 g au départ : 24 animaux étaient placés au régime carencé, 6 autres servaient de témoins et recevaient le régime complet en quantité limitée aux ingesta de 6 rats soumis au régime privé de riboflavine (alimentation par paires associées).

Après sept semaines environ, les animaux en avitaminose B_2 cessent de croître (poids moyen, 80 g). Ils sont alors placés en cage à métabolisme : 12 rats carencés et 3 rats témoins reçoivent une surcharge alimentaire de L-tryptophane (100 mg par 100 g vif); 12 rats carencés et 3 témoins reçoivent une surcharge de D-tryptophane (100 mg par 100 g vif). Les urines sont recueillies pendant 48 h et analysées.

Analyse des urines. — L'acide xanthurénique est dosé colorimétriquement en utilisant la coloration verte produite par les sels ferriques en milieu tamponné au bicarbonate. Les autres dérivés du tryptophane sont déterminés par chromatographie sur papier de l'extrait, obtenu par adsorption sur charbon désactivé des dérivés urinaires et élution par le phénol

dilué, selon la méthode de Dalgliesh ([2]); l'identification se faisant de différentes manières : places sur les chromatogrammes, fluorescence en lumière ultraviolette, réactions colorées.

L'excrétion d'acide xanthurénique est exprimée en pourcentage du tryptophane de la surcharge. Les chiffres donnés dans le tableau représentent une moyenne portant sur l'urine de 48 h de 12 rats.

Pour les autres dérivés, le nombre de signes + donne une approximation moyenne de l'importance relative des taches et des intensités de coloration. Le signe — indique l'absence de dérivés.

Résultats et discussion. — Nos résultats sont résumés dans le tableau joint. Ils prêtent aux commentaires suivants :

— Chez les témoins placés en régime équilibré, on ne trouve pas de tryptophane ou de ses dérivés dans l'urine des rats ayant reçu une surcharge de la forme L, alors qu'il existe du tryptophane en quantité nettement décelable dans l'urine des animaux ayant reçu la forme D;

Étude comparée des dérivés urinaires chez les rats carencés et les rats témoins à même taux d'ingestion.

		Surcharge de L-tryptophane (100 mg/100 g vif)		Surcharge de D-tryptophane (100 mg/100 g vif)	
		carencés.	témoins.	carencés.	témoins.
Acide anthranilique et dérivés	1-glucuronate	+++	— ou traces	++	—
	2-acide paraamino hippurique........	+++	—	++	—
	3-acide anthranilique tel quel...........	+++	—	+	—
Cynurénine		— ou traces	— ou traces	+++	traces
Acétylcynurénine		++	—	—	—
Tryptophane		— ou traces	— ou traces	++	+
Acide xanthurénique excrété % de tryptophane ingéré en surcharge ..		3,3	— ou traces	2,0	—

— En carence de riboflavine, on trouve moins d'acide anthranilique et dérivés et d'acide xanthurénique après surcharge en D-tryptophane qu'après surcharge en L-tryptophane;

— En carence de riboflavine, le L-tryptophane donne naissance à de l'acétylcynurénine urinaire sans passage notable de tryptophane en nature et avec une très faible formation de cynurénine. Le D-tryptophane se retrouve partiellement dans l'urine qui contient également beaucoup de cynurénine sans acétylcynurénine. L'emplacement sur le chromatogramme fait penser qu'il pourrait s'agir de D-cynurénine qui se caractériserait également par l'inaptitude à l'acétylation.

Si le passage par le L-tryptophane est nécessaire pour aboutir à la

formation d'acide anthranilique, on doit noter que l'absence de riboflavine dans le régime n'a que partiellement inhibé cette transformation. Une autre voie indépendante pourrait être utilisée, dont la cynurénine non acétylée semble être le témoin.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Paulette Maulard.

(2) C. E. Dalgliesh, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 3-14.

(3) F. Charconnet-Harding, C. E. Dalgliesh et A. Neuberger, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 513-521.

(4) T. T. Berezov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 90, 4, 1953, p. 623-626.

(5) F. Charconnet-Harding et J. Abraham, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 993.

(6) F. Charconnet-Harding, Communication 4e *Congrès International de Nutrition*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Méthode d'étude des stades de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat.* Note de M. **Jean-Pierre Zalta**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En présence de la fraction cellulaire soluble d'un homogénat de foie de Rat, on obtient à partir des microsomes, par l'action de substances tensio-actives, des particules conservant leur capacité d'incorporer les acides aminés, dans des conditions déterminées. Ces particules constituent un bon matériel pour l'étude des différents stades de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes.

Dans l'étude des mécanismes de la synthèse des protéines dans les microsomes, la connaissance des étapes suivies par les acides aminés au cours de leur incorporation est d'un grand intérêt.

De nombreux auteurs, pour déterminer ces étapes, utilisent la méthode de fractionnement des microsomes *après* incorporation *in vivo* ou *in vitro*, des acides aminés marqués par le carbone 14. En particulier, Sachs (1) a publié très récemment les résultats importants qu'il a obtenus, en faisant agir le pyrophosphate de sodium sur les microsomes de foie de Rat.

Poursuivant une étude semblable, il nous semble intéressant de décrire la méthode que nous utilisons et les résultats qu'elle nous donne.

Après avoir, nous aussi, essayé de fractionner les microsomes après incorporation d'acides aminés marqués, nous préférons maintenant utiliser une méthode permettant de fractionner les microsomes, *avant* de faire les expériences d'incorporation.

En effet, nous avons réussi à obtenir à partir de microsomes du foie de Rat, tant par l'action de substances tensio-actives ioniques que de tensio-actives non ioniques, des particules qui conservent leur pouvoir d'incor-

porer les acides aminés, dans des conditions déterminées. Le principe de la méthode est que le traitement des microsomes par la substance tensio-active doit être fait en présence de la fraction cellulaire soluble.

Méthode. — On homogénéise à 0°, dans le milieu A indiqué par Zeller et Zamecnik [2], un foie de Rat, à raison de 20 ml de milieu pour 6 à 7 g de foie. On centrifuge l'homogénat à 0° pendant 15 mn à 18 000 g. On recueille le liquide surnageant.

On conserve une partie de ce liquide surnageant pour faire un témoin dans les expériences d'incorporation.

On répartit ce qui reste du liquide surnageant par fraction de 5 ml dans des tubes à centrifuger du centrifugeur Spinco (modèle L, Rotor 40 III). A un certain nombre d'entre eux, on ajoute la quantité voulue de substance tensio-active dissoute, ou diluée, dans le milieu A et on agite vigoureusement. On centrifuge tous les tubes à la vitesse de 40 000 t/mn, à 0°, pendant 1 h.

Après centrifugation, on décante séparément les liquides surnageants des tubes traités et non traités. Chaque culot provenant des tubes traités est remis en suspension dans 5 ml de liquide surnageant provenant des tubes non traités.

Incorporation. — On fait les essais d'incorporation d'acide aminé dans les conditions suivantes : à 0,7 ml de suspension de particules on ajoute 0,2 ml d'une solution contenant ClK 0,15 M et Cl_2Mg 0,01 M, puis 10 μmoles de phosphocréatine (sel de sodium), dissoute dans 0,10 ml de tampon trihydroxyméthylaminométhane, Ph 7 et 1 μC de *l*-leucine uniformément marquée par du carbone 14 (100 μC pour 1,1 mg).

On fait un témoin en utilisant 0,7 ml de surnageant de la centrifugation à 18 000 g à la place de la suspension de particules.

On détermine ensuite la radioactivité des protéines selon la méthode indiquée par Zamecnik [3].

Analyse des particules. — On lave une fois les particules par de l'acide perchlorique 0,5 N à 0°. On extrait l'acide ribonucléique (ARN) par de l'acide perchlorique 0,5 N à 90° pendant 15 minutes et on le dose par spectrophotométrie. On dose les protéines de la fraction résiduelle selon la méthode de Folin et Ciocalteu, après redissolution dans de la soude 0,1 N contenant 0,1 % d'acide désoxycholique.

Effet dissolvant des substances tensio-actives sur les protéines totales des microsomes.

	Lissapol L. N.								Acide désoxycholique.			
Concentration % dans le liquide surnageant.	0,5	1	2	5	10	20	40	60	0,2	0,4	0,6	0,8
Protéines dissoutes (%).	28,5	33,5	50	49	49	57	61	61	63	77	76	77

Résultats. — Nous donnerons comme exemple les résultats obtenus avec une substance tensio-active ionique, le désoxycholate de sodium et une non

ionique le Lissapol LN, du type alkyl-phénol polyoxyéthyléné (Imperial Chemical Industries).

1° Pour les deux substances tensio-actives, les activités spécifiques des protéines totales des suspensions de particules, après incorporation de l'acide aminé marqués, sont du même ordre que celle du témoin. Quelquefois même, elles sont supérieures.

2° Le Lissapol LN permet d'enlever 50 à 60 % des protéines de la fraction totale des microsomes. Au-delà d'une certaine concentration, la substance tensio-active ne dissout plus de protéines. Avec le désoxycholate de sodium on peut enlever jusqu'à 75 % de ces protéines sans que l'activité des particules obtenues soit altérée.

Parallèlement, l'acide ribonucléique est peu touché par l'action de la substance tensio-active qui en élimine de 10 à 20 %.

Ainsi le traitement des microsomes par des substances tensio-actives en présence de la fraction cellulaire soluble, permet d'obtenir des particules qui conservent leur capacité d'incorporer la leucine marquée dans des conditions déterminées. Nous étudions la composition chimique et les propriétés physicochimiques (ultracentrifugation, électrophorèse, microscopie électronique) des particules obtenues avec différentes substances tensio-actives à des concentrations variées et nous les comparons à leur capacité d'incorporer les acides aminés.

Ce fractionnement des microsomes en particules différentes qui conservent leur activité constitue une méthode pour l'étude des stades du processus de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes.

(1) H. SACHS, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 650.
(2) E. KELLER et P. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 47.
(3) P. ZAMECNIK et coll., *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 112.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

VIROLOGIE. — *Propriétés antigéniques du virus aphteux « lapinisé ». Production chez les Bovins d'anticorps neutralisants et fixant le complément.* Note de

MM. **ALAIN PARAF**, **JEAN VERGE**, Mme **LÉONE DHENNIN**, MM. **LOUIS DHENNIN** et **JEAN ASSO**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le virus aphteux de type C « adapté » au lapin possède des propriétés antigéniques marquées : il peut être détecté dans les tissus virulents par les méthodes sérologiques, inoculé aux cobayes et aux bovins il suscite l'apparition dans le sérum de ces animaux d'anticorps neutralisants et fixant en même temps le complément.

Poursuivant nos études ([1]), ([2]) sur l'adaptation du virus aphteux de type C « Loupoigne » au lapin, nous relaterons ici les expériences qui mettent en évidence le pouvoir antigénique élevé de cette souche « lapinisée ».

1° *Il est possible de déceler la présence du virus aphteux dans les tissus virulents de lapin par la méthode de fixation du complément.* L'antigène est représenté par du muscle de lapin mort de fièvre aphteuse. La technique utilisée fut décrite par Ubertini ([3]). La réaction est toujours parfaitement spécifique du type en cause, si le tissu musculaire virulent provient d'un lapin âgé de plus de trente jours; elle est moins spécifique lorsque l'animal est âgé de moins de huit jours. Les résultats des deux expériences suivantes le mettent en évidence.

2° *Le virus de type* C *présent dans le muscle de lapin est neutralisé de façon spécifique par le sérum de cobaye anti* C. Le test de séroneutralisation est pratiqué en portant à l'étuve à la température de 37° pendant 30 mn un mélange constitué par le virus à la concentration de 2.10^4 dose minima mortelle (DMM) souriceau par millilitre, et par le sérum dilué au 1/50e; l'épreuve est faite respectivement avec les trois sérums anti O, anti A et anti C. Chaque suspension est alors inoculée à des souriceaux nouveau-nés sous le volume de 1/10e de millilitre; des souriceaux témoins reçoivent, sous le même volume, 10^3 DMM sans sérum. Dans ces conditions, seuls survivent les animaux ayant reçu le mélange virus C + sérum anti C.

3° *Le virus aphteux « lapinisé » de type* C, *inoculé au cobaye suscite chez cet animal l'apparition d'anticorps spécifiques de type.*

Dix cobayes reçoivent une suspension de virus « lapinisé » (75 passages) diluée au 1/10e à la dose de 3/10e de millilitre dans le derme plantaire, le premier jour; à la dose de 1 ml dans la peau du flanc les 6e, 10e, 13e, 18e et 26e jours. Deux saignées par voie intracardiaque sont effectuées respectivement les 22e et 30e jours.

L'étude des sérums par la méthode de fixation du complément montre qu'au 22e jour, quatre animaux sur sept et au 30e jour cinq animaux sur six, possèdent des anticorps spécifiques de type.

La même expérience répétée avec du virus de cobaye montre qu'au 22e jour aucun animal ne présente d'anticorps anti-aphteux et qu'au 30e jour, seuls trois animaux sur sept possèdent dans leur sérum des anticorps spécifiques.

4° *Le virus aphteux « lapinisé » de type* C, *inoculé au bovin, suscite chez cet animal l'apparition d'anticorps spécifiques de type neutralisants et fixant le complément.*

a. Fixation du complément. — Il est exceptionnel d'obtenir chez les bovins des anticorps fixant le complément de façon spécifique ([4]). Le protocole suivant est mis en œuvre au cours d'une expérience destinée

à contrôler la valeur immunigène du virus « lapinisé » du 104ᵉ passage :

Lot 1 : Quatre bovins reçoivent 10^7 DMM souriceau par voie sous-cutanée d'un virus « lapinisé » inoculé à une vache et constitué par conséquent par de l'épithélium lingual de bovin.

Lot 2 : Quatre bovins sont inoculés avec $2,5.10^8$ DMM souriceau par voie sous-cutanée du virus « lapinisé » représenté par du muscle de lapin.

Lot 3 : Trois bovins subissent une injection de $2,5.10^8$ DMM souriceau par voie intramusculaire du virus « lapinisé » représenté par du muscle de lapin.

Lot 4 : Quatre bovins sont vaccinés suivant la technique classique de Waldmann avec du vaccin monovalent O.

Vingt et un jours plus tard, on injecte 10 000 doses minima infectantes de virus aphteux de type C aux trois premiers lots et de type O au quatrième lot. Cinq jours après cette inoculation virulente, on pratique la saignée de tous les animaux, dont on récolte le sérum. La fixation du complément en présence d'antigène bovin, est réalisée, selon la technique classique avec les sérums frais.

Les onze sérums provenant des trois premiers lots donnent des réactions positives à l'égard du virus de type C à des dilutions variant de 1/10ᵉ à 1/80ᵉ. La spécificité est absolue pour six d'entre eux. Nous schématisons dans le tableau suivant les réactions obtenues avec les sérums les plus caractéristiques (mauvais ou bons).

TABLEAU I.

Antigène		1/5e				1/10e			
Alexine en unités		2	3	2	3	2	3	2	3
	sérums	1/10e	1/10e	1/20e	1/20e	1/10e	1/10e	1/20e	1/20e
110e passage Lapin 35 j.	Anti O	-	-	-	-	-	-	-	-
	Anti A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Anti C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
110e passage Lapin 5 j.	Anti O	+++	-	+++	-	++	-	++	-
	Anti A	+	-	-	-	++	-	-	-
	Anti C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

Les sérums perdent toute activité après séjour de 30 mn au bain-marie à la température de 56°. On fait réapparaître la réaction positive et spécifique en répétant l'épreuve après avoir ajouté du sérum frais de bovin normal. *Par conséquent, le sérum frais de bovin normal renferme une substance thermolabile distincte du complément, agissant de façon non spécifique et nécessaire à la fixation du complément en présence d'anticorps d'origine bovine.*

b. Séroneutralisation. — Les épreuves sont réalisées en présence de 100 DMM souriceau avec l'un des sérums précédents fixant le complément au 1/10e et avec un sérum témoin provenant d'animaux hyperimmunisés avec du virus d'origine bovine. Alors que la dose protectrice 50 % atteint 1/50 000e pour le sérum du bovin ayant reçu du virus « lapinisé », elle n'est que de 1/1000e pour le sérum témoin.

TABLEAU II.

Sérums		1/10e		1/20e		1/40e		1/80e	
Alexine en unités		2	3	2	3	2	3	2	3
	Antigènes	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e	1/10e
animal vacciné Lapin C	Virus O	++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	++++	++++	++	+	-	-	-	-
animal vacciné Lapin C	Virus O	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	-
animal vacciné Waldmann O	Virus O	+++	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	+++	+++	-	-	-	-	-	-
	Virus C	+++	+++	+	-	-	-	-	-
animal vacciné Waldmann O	Virus O	+	-	-	-	-	-	-	-
	Virus A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Virus C	+	-	-	-	-	-	-	-

Les études poursuivies indiquent que le virus « lapinisé » est meilleur antigène, chez le cobaye et la vache, que le virus d'origine cobaye, chez le cobaye, ou d'origine bovine chez le bœuf. Ce caractère est vraisemblablement dû au fait que le virus « lapinisé » se montre moins pathogène pour ces animaux.

(1) J. VERGE, A. PARAF, L. DHENNIN et J. ASSO, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3098.
(2) A. PARAF, J. ASSO et J. VERGE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3698.
(3) UBERTINI, *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 31, 1949, p. 84.
(4) J. B. BROOKSBY, *Agricultural Research Council*, Report série n° 9, 1949.

BIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Action de la ribonucléase et de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.* Note (*) de M. **JEAN LAVILLAUREIX**, présentée par M. Robert Courrier.

La ribonucléase, agissant sur le virus West Nile, augmente le pouvoir infectieux de ce virus. La désoxyribonucléase n'a aucune action.

L'action de la ribonucléase sur des cellules vivantes a été étudiée par différents auteurs, notamment l'école de Brachet ([2]). Ces auteurs ont trouvé un arrêt rapide de la synthèse des protéines. L'action de cet enzyme a été étudiée sur différents virus. Le Clerc et Brachet ([5]) ont montré que la ribonucléase inhibe la synthèse du virus de la grippe, cultivé sur œuf embryonné de poule. Aucun effet sur le pouvoir infectieux n'est trouvé sur le virus poliomyélitique par Barski ([1]), Dulbecco ([3]).

Dans cette Note préliminaire, nous rapportons les résultats de l'action de la ribonucléase et de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.

1. Matériel. — *a. Virus.* — La souche 28 B du virus West Nile, isolée d'un cas humain dans l'Ouguanda et passée 27 fois sur souris nous a été envoyée par le Docteur A. J. Haddow, de l'E. A. Virus Research Institute. Cette souche est entretenue par passages intracérébraux sur souris ([4]).

Le matériel virulent, qui a servi à cette étude, consiste en une émulsion au 1/100e d'un cerveau de souris prélevé au moment de l'acmé des signes pathologiques. L'émulsion est faite dans du liquide de Hanks.

b. Ribonucléase. — Nous utilisons la ribonucléase cristallisée de la Nutritional Biochemicals Corporation en solution à 0,1 % dans du liquide de Hanks.

c. Désoxyribonucléase.— De même origine, elle est utilisée en solution à 0,1 % dans du liquide de Hanks.

2. Expériences. — L'émulsion virulente de tissu cérébral est tout d'abord centrifugée à une vitesse de 1000 t/mn pendant 10 mn, puis filtrée sous pression sur membrane graduée de 100 à 250 mμ.

Le virus, ainsi obtenu, est mis en contact avec les enzymes pendant 1 h à 37°. En même temps, une émulsion témoin reste placée dans les mêmes conditions. Au bout de ce temps, nous inoculons trois lots de souris :

1er lot : Souris témoins, inoculées avec l'émulsion virulente exposée 1 h à 37°;

2e lot : Souris inoculées avec l'émulsion virulente traitée à la ribonucléase;

3e lot : Souris inoculées avec l'émulsion virulente traitée à la désoxyribonucléase.

3e Résultats. — Les résultats de huit expériences sont résumés dans le tableau suivant.

	Lot 1 Témoin.	Lot 2 Virus + RNase.	Lot 3 Virus + DNase.
Délai mort souris	7-11e jour	3-4e jour	7-11e jour
Souris mortes / Souris inoculées	16/24	24/24	10/15
DL_{50} calculée dans 1 expérience...	10^{-4}	$< 10^{-7}$	10^{-4}

4. Conclusion. — 1° Absence totale d'action de la désoxyribonucléase sur le virus West Nile.

2° L'action de la ribonucléase consiste en une augmentation du pouvoir pathogène du virus West Nile, que nous pouvons constater, par la précocité des signes et de la mort des animaux, par un pourcentage de mortalité élevé à 100 %; par une augmentation considérable de la DL 50.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) G. Barski et Fr. Cornefert, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 810.

(2) J. Brachet, *Nature*, 175, 1955, p. 851.

(3) R. Dulbecco et M. Vogt, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 61, 1955, p. 790.

(4) J. Lavillaureix, C. Vermeil et A. Petrovic, *C. R. Soc. Biol.*, 1958 (sous presse).

(5) J. Leclerc et J. Brachet, *Sem. Hôp.* (*Pathol. et Biol.*, 5, 1957, p. 1361.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté Médecine, Strasbourg.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1958.

Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenieria de petroleos, section de géologie. *Boletin de geologia*, n° 1. Bucaramanga, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Hommage à Paul Lebeau, membre de l'Académie des sciences, professeur honoraire à la Faculté de pharmacie de Paris. Faculté de pharmacie de Paris, 28 novembre 1957. Supplément aux *Annales pharmaceutiques françaises*, n° 3, mars 1958. Paris, Masson et Cie, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. Ouvrages réunis par Jean-Louis Destouches. IX. *Cours de Mécanique pour les classes de préparation aux grandes Écoles* (nouveau programme), par Michel Cazin et Mlle Nicole Dequoy. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Souvenirs d'un grand métallurgiste français sur l'acier inoxydable : A. Portevin (en langues : française, anglaise, espagnole, allemande et italienne), in *Les Aciers fins et spéciaux français*, n° 29. Revue trimestrielle publiée par la Chambre syndicale des producteurs d'aciers fins et spéciaux. Paris, 1958; 1 fasc. 23,5 cm.

École normale supérieure. Séminaire Henri Cartan, 10e année : 1957-1958. *Fonctions automorphes.* volume 1 (exposés 1 à 10), volume 2 (exposés 11 à 20), 2e édition. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 vol. multicopiés, 27 cm.

Séminaire Bourbaki, 10e année : 1957-1958. *Textes des conférences*, exposés 152 à 168, 2e édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 1 vol. multicopié, 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théories physiques dirigé par M. Louis de Broglie*, 27e année : 1957-1958. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 1 vol. multicopié, 27 cm.

Action de la Colchicine sur le Chara vulgaris L. II. — *Action sur la croissance et la différenciation de l'appareil végétatif*, par Mlle Cécile Delay. Extrait de la *Revue de cytologie et de biologie végétales*, tome XIX, fascicule I, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Académie de la République populaire Roumaine. *Hommage à S. Stoïlow pour son 70e anniversaire* (Revue de mathématiques pures et appliquées, Tome II, 1957). Bucarest, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Review of geodetic and napping possibilities. Frankfurt/Main, Cooperative society for geodesy and cartography, s. d.; 1 vol. 26,5 cm.

Institutul agronomic Timisoara. *Anuarul Lucrărilor stiintifice.* Bucuresti, Agro-Silvică de Stat, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

Biblioteca stiintelor technice, II. *Modulatia de frecventa*, par GH. CARTIANU. Bucarest, Academiei Republicii populare Romine, 1958; 1 vol. 23,5 cm.

National Museum of Canada. Department of northern affairs and national resources. *Canadian Mammals*, par AUSTIN W. CAMERON, illustrations par JOHN CROSBY. Ottawa, 1958; 1 fasc. 22,5 cm.

Id. *Quelques oiseaux du Canada*, par W. EARL GODFREY, planches noires par JOHN CROSBY. Ottawa, 1957; 1 fasc. 22,5 cm.

Magnetic results from nurmijärvi geophysical observatory, n° 1... *for the years* 1953, 1954, 1955, by E. SUCKSDORFF and C. SUCKSDORFF. Helsinki, Finnish meteorological office, 1958; 1 fasc. 30 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 OCTOBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Roger Heim** signale la présence de M. **Kinichiro Sakaguchi**, Directeur du Département de chimie agricole de la Faculté d'Agriculture de l'Université de Tokyo. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la libération d'histamine, déterminée chez le Rat par l'injection locale de 5-hydroxy-tryptamine, dans diverses conditions expérimentales* (¹). Note de M. **Léon Binet** et Mlle **Denise Quivy**.

Une libération d'histamine sous l'influence de la 5-hydroxy-tryptamine a été mise en évidence sur la patte du Rat. Les dosages effectués, qui montrent une différence significative entre les taux d'histamine des pattes injectées et des pattes témoins, indiquent une déplétion moyenne de 42,4 %. Le traitement préalable des Rats par l'insuline, ou par l'iproniazide n'a pas accru l'appauvrissement en histamine des zones cutanées mises en contact avec la sérotonine.

La libération d'histamine sous l'influence de la 5-hydroxy-tryptamine (5-HT ou sérotonine), qu'ont observée certains chercheurs (²), a été récemment mise en doute (³). Il nous a donc paru intéressant de rechercher, à l'aide d'une technique déjà éprouvée (⁴), si l'injection locale de 5-HT dans la patte du Rat entraînait à ce niveau un abaissement de l'histamine cutanée.

A cause des variations individuelles notables, il convient de doser comparativement l'histamine chez le même sujet, dans la patte injectée et dans la patte témoin. Celle-ci, en général, reste intacte; dans certains cas cependant, une petite quantité d'eau physiologique a été injectée dans la patte témoin : ce léger traumatisme, nous nous en sommes assurés, n'entraîne aucune perturbation.

Nos expériences ont été réalisées sur des rats mâles de 200 à 250 g, non anesthésiés, ce qui, selon Sparrow et Wilhelm (*loc. cit.*), constitue un avantage, les vaisseaux cutanés conservant ainsi une réactivité normale. Un petit volume (0,2 ml) de solution est introduit d'une part entre le troisième et le quatrième orteil, d'autre part dans la région plantaire. La dose administrée est de 2 γ du complexe créatinine-sulfate de sérotonine [5], ce qui correspond à environ 1 γ de 5-HT (les poids moléculaires du complexe et de la base sont respectivement de 355 à 176).

Deux heures après, l'animal est sacrifié; des lambeaux de peau des pattes, aussitôt prélevés, sont traités selon Feldberg et Talesnik [6], et l'histamine de ces extraits est dosée le jour même, sur iléon de Cobaye.

Résultats. — Le taux d'histamine trouvé dans les pattes injectées est notablement inférieur à celui des pattes témoins, et cette différence est hautement significative. L'histamine restante a été trouvée égale à 57,6 % (moyenne de 14 expériences).

Nous avons ensuite tenté, par deux procédés différents, d'accroître la libération d'histamine sous l'influence de la sérotonine.

A cet effet, nous avons opéré sur deux lots d'animaux :

a. l'un préalablement traité par l'insuline;

b. l'autre par l'iproniazide.

a. Rats insulinisés. — Deux publications récentes nous ont incités à entreprendre cette série d'essais. Adamkiewicz et Langlois [7] signalent que l'insuline intensifie la réaction anaphylactoïde du Rat au dextran. D'autre part, selon Goth et coll. [8], les rats rendus diabétiques par l'alloxane ne présentent plus d'œdème au dextran et à l'ovalbumine, l'hyperhistaminémie plasmatique se trouvant également diminuée ou supprimée.

Nous avons donc, 2 h avant l'injection locale de sérotonine, administré aux Rats par voie sous-cutanée 20 unités d'insuline [7].

A l'inverse de ce que nous escomptions, l'appauvrissement en histamine de la patte injectée est du même ordre que précédemment : l'histamine restante est de 71,51 % (moyenne de 14 résultats). Notons qu'il existe une différence hautement significative entre l'histamine des pattes injectées et celle des témoins.

b. L'*iproniazide* ou marsilid (1 isonicotinyl-2 isopropyl-hydrazine), qui détruit la mono-amine oxydase, inhibe de ce fait la dégradation de la sérotonine, du moins dans certains organes [9].

A un troisième lot d'animaux, nous avons administré, 2 h avant l'injection locale de 5-HT, 50 mg/kg de marsilid [10] (voie sous-cutanée). Nos résultats sont les suivants :

— différence significative entre l'histamine des pattes témoins et des pattes injectées;

— taux d'histamine restante = 67,73 % (moyenne de 14 expériences).

Ainsi, dans ces conditions expérimentales, le traitement préalable par l'iproniazide n'a nullement intensifié les propriétés histamino-libératrices de la sérotonine, qui sont du même ordre que lorsque l'injection locale de 5-HT est faite sur des animaux neufs.

L'œdème des pattes est-il identique dans nos trois séries expérimentales ? N'ayant pu l'évaluer pour différentes raisons d'ordre technique, nous nous proposons d'examiner ultérieurement ce point particulier, à l'aide d'une des nombreuses méthodes récemment préconisées à cet effet ([11]).

En résumé, nous avons mis en évidence une déplétion d'histamine dans la patte du Rat après une injection locale de 5-hydroxy-tryptamine. Une telle libération se produit-elle systématiquement dans tous les tissus, et chez différentes espèces animales ? Ceci est peu probable. Selon un avis autorisé ([12]), la décharge d'histamine varie quantitativement, chez le Rat lui-même, suivant le test choisi.

Le traitement préalable par l'insuline ou par l'iproniazide n'a pas intensifié l'appauvrissement en histamine des territoires cutanés soumis à l'action de la sérotonine. La réaction, au contraire, est un peu moins marquée, mais cet écart n'est pas significatif.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Morlot, C. N. R. S.

([2]) W. Feldberg et A. N. Smith, *Brit. J. Pharmacol.*, 8, 1953, p. 406-411; E. M. Sparrow et D. L. Wilhelm, *J. Physiol.*, 137, 1957, p. 51-67.

([3]) D. A. Rowley et P. Benditt, *J. exp. Med.*, 103, 1956, p. 399-412.

([4]) L. Binet et D. Quivy, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1292-1293.

([5]) Fourni par les Abbott Laboratories, North Chicago, Illinois.

([6]) W. Feldberg et J. Talesnik, *J. Physiol.*, 120, 1953, p. 550-568.

([7]) V. W. Adamkiewicz et Y. Langlois, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 35, 1957, p. 251-256.

([8]) A. Goth, W. L. Nash, M. Nagler et J. Holman, *Amer. J. Physiol.*, 191, 1957, p. 25-28.

([9]) J. J. Corne et J. D. P. Graham, *J. Physiol.*, 135, 1957, p. 339-349; S. Udenfriend, H. Weissbach et D. F. Boglanski, *J. Pharmacology*, 120, 1957, p. 255-260.

([10]) Les Produits Roche, nous ont procuré ce produit.

([11]) S. Garcet, *Thérapie*, 13, 1958, p. 549-556.

([12]) I. H. Page, *Physiol. Rev.*, 38, 1958, p. 277-335.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *A propos des chances restreintes d'objectivité physique de métriques variationnelles.* Note de M. **Georges Bouligand**.

On peut concevoir des recherches à la liaison de phénomènes, constatés grâce à la théorie d'Einstein, limitée au problème de Schwarzschild, et

d'études récentes concernant les métriques variationnelles, accomplies par M. Marcel Coz et par moi-même (1). Les chances d'objectivité peuvent se discuter à propos du trajet qu'à proximité du soleil, décrit un rayon lumineux : on obtient donc une géodésique de longueur nulle du $(ds^2)\,|\,S$ de Schwarzschild. L'efficacité de la discussion suppose aussi qu'on raisonne sur un rayon, au voisinage limite de sa tangence au globe solaire. Le quotient $\mu : V^2$, tenu en première approximation pour constant et présent dans les coefficients de $(ds^2)\,|\,S$, peut offrir des fluctuations Si donc, on en fait une variable aléatoire à fluctuations relatives minimes (2), il faut remplacer les géodésiques de l'espace riemannien que définit

$$d\sigma^2 = \frac{dr^2}{\left(1 - \frac{2\mu}{V^2 r}\right)^2} + \frac{r^2(d\theta^2 + \cos^2\theta\, d\varphi^2)}{1 - \frac{2\mu}{V^2 r}}$$

par celles d'un élément linéaire $d\Sigma$ définit comme suit :

La quantité

$$\lambda = \frac{\mu}{V^2}$$

devenant *variable aléatoire*, on remplace $d\sigma$ provenant d'un λ fixe par l'intégrale donnant une moyenne de ses valeurs dans un intervalle efficace (λ_1, λ_2).

La même retouche peut intervenir sur la forme $(ds^2)\,|\,S$ elle-même (3).

Quant aux chances très restreintes d'objectivité pour de telles modifications, elles dépendent surtout d'influences que produirait, soit au point de vue nucléaire, soit au point de vue magnétique, le comportement global du soleil agissant sur V. Il ne m'appartient pas d'en discuter.

Même s'il faut conclure à une nette disjonction avec la physique, le thème purement mathématique signalé reste digne d'intérêt.

(1) G. Bouligand et M. Coz, *Ac. Roy. Belg.* (Cl. Sc.), 44, 1958, p. 615-626.

(2) J. Chazy, *La théorie de la relativité et la mécanique céleste*, Gauthier-Villars, Paris, 1928, p. 234-247.

(3) Quant à l'opération indiquée sur $d\sigma$, elle est du type *longueur en moyenne*, explicité dans (1) au paragraphe 1.

M. **Pierre Tardi** rend compte à l'Académie dans les termes ci-après des travaux de la VIIIe Assemblée Générale du Conseil International des Unions Scientifiques (C. I. U. S.) qui s'est tenue dans les locaux de l'Académie Nationale des Sciences de Washington du 2 au 6 octobre et qui avait été précédée par les réunions du *Bureau*, puis du *Comité Exécutif* du Conseil International.

« Je rappelle que le C. I. U. S. groupe 14 Unions scientifiques internationales (à chacune desquelles la France adhère individuellement).

Il s'agit donc de la très grande majorité des Unions Internationales — mais non cependant de la totalité, puisque la Géologie et les Sciences purement médicales ont désiré rester à l'écart de cette très importante fédération.

Le Comité Exécutif du C. I. U. S. comprend des représentants de chacune des Unions fédérées (un ou deux par Union suivant l'importance de ces dernières). Il se réunit tous les ans. Lors des *Assemblées Générales* (1) les décisions sont prises à la fois par le Comité Exécutif et par les Délégués désignés directement par les Nations adhérentes. Le poids total des votes des représentants nationaux et des représentants des Unions scientifiques est à peu près équivalent.

A l'Assemblée Générale de Washington, j'étais moi-même Délégué national français. Notre confrère, le R. P. Lejay, qui devait, comme vous le savez, décéder au cours du voyage de retour, participait aux travaux à titre de premier Vice-Président du Conseil International, poste dans lequel il a été confirmé pour une nouvelle période de 3 ans au cours de l'Assemblée Générale de Washington.

Parmi les délégués des Unions figuraient quatre français : MM. Fleury (Physique), Laclavère (Géodésie et Géophysique), Taton (Philosophie et Histoire des Sciences) et Guinier (Cristallographie).

Je suis en train de finir de rédiger un Compte rendu détaillé des importants travaux de l'Assemblée Générale que je remettrai à MM. les Secrétaires perpétuels et que, avec leur assentiment, je pourrai faire reproduire en un assez grand nombre d'exemplaires qui pourront être remis à toutes les personnes qui en France s'intéressent à l'organisation *internationale* des travaux scientifiques.

Je voudrais aujourd'hui indiquer les faits les plus saillants qui me paraissent devoir retenir votre attention :

1. Le nouveau Bureau est ainsi constitué :

Président : Prof. PETERS (Biochimie, Université de Cambridge, Angleterre).

Secrétaire Général : Dr HERLOFSON (Norvège, Recherches antarctiques).

Vice-Président : R. P. LEJAY (qui devra être remplacé), ENGELHARDT (Biochimie, Moscou)

plus un Trésorier (Lt-Colonel HERBAYS de Bruxelles), deux membres élus et, en outre, le Président sortant (Dr BERKNER des U. S. A.).

2. L'article 1 des Statuts du C. I. U. S. est ainsi rédigé :

« Le C. I. U. S. a deux objectifs principaux :

a. coordonner et faciliter l'action des Unions scientifiques internationales dans le domaine des Sciences exactes et naturelles;

b. servir de centre de coordination des organisations nationales adhérant au Conseil. »

La question s'est posée à Washington de savoir s'il convenait ou non de renforcer l'action entreprise pour atteindre le second de ces buts.

Une Commission comprenant des Membres des principales Académies adhérentes (et notamment les Académies nationales des Sciences de Washington et de Moscou ainsi que la Royal Society) et dans laquelle je représentais notre Compagnie, en a délibéré attentivement et a constaté la grande difficulté qu'il y aurait à entreprendre la moindre action dans ce sens, du fait que les organismes adhérents étaient pour un certain nombre d'États, soit le Gouvernement de cet État, soit telle ou telle grande Administration en dépendant directement. Au cours de nos conversations il a cependant été souligné qu'il conviendrait que la Commission *nationale* qui existe en principe dans chaque État pour s'occuper de la coordination internationale des problèmes scientifiques de tous ordres, ait une activité effective et que sa composition en soit connue, de façon à ce que, tout au moins, ses Membres puissent recevoir directement du C. I. U. S. toute la documentation établie. Je vous fais part de ce désir en soulignant qu'une telle organisation fonctionne régulièrement au sein de la Royal Society et de l'Académie nationale des Sciences de Washington. Je rappelle que dans l'organisation qui avait été initialement réalisée en 1922, sous l'impulsion d'Émile Picard qui en a été longtemps son Président, il avait été créé un « Conseil International de Recherches » auquel correspondait dans chaque pays un « *Conseil National de Recherches* », coordonnant l'action des Comités Nationaux formés pour suivre les problèmes intéressant les diverses sciences particulières. Ces Comités Nationaux fonctionnent encore en France de façon tout à fait satisfaisante et certains montrent une grande activité.

3. Un des points importants de la réunion était de décider la façon dont seraient continués et surtout exploités les résultats de l'*Année Géophysique internationale*. C'est le seul point qui ait donné lieu à quelques controverses. L'accord s'est d'ailleurs assez rapidement fait sur un programme déterminé dont je donnerai les caractéristiques principales dans le Compte rendu détaillé dont j'ai parlé précédemment.

4. J'indiquerai également dans ce Compte rendu plus détaillé les modalités arrêtées, concernant :

— l'organisation internationale de Recherches Océanographiques;

— l'organisation internationale de Recherches Antarctiques;

— l'organisation internationale de Recherches spatiales (fusées et satellites)

et également le texte de certaines résolutions concernant notamment les relations du C. I. U. S. avec l'UNESCO et l'exclusion de toute contingence politique dans la Recherche scientifique internationale.

5. Je soulignerai enfin que le problème linguistique au cours de l'Assemblée Générale a été réglé de façon entièrement satisfaisante. Un système de traduction simultanée existait et a fonctionné remarqua-

blement bien. De nombreux orateurs se sont exprimés en langue française — et c'est toujours sans restriction qu'on s'est référé au texte français des Statuts et du Règlement intérieur, chaque fois qu'une difficulté d'interprétation s'est présentée. »

([1]) Tous les trois ans.

M. **Henri Villat** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un Livre de M. Pierre Montagne, *Tables abrégées de puissances entières*, dont j'ai écrit la *Préface*. Cet Ouvrage, qui est le fruit d'un labeur considérable, est destiné à rendre de très grands services aux calculateurs.

Il pourrait sembler à première vue, que l'emploi des machines électroniques soit destiné à remplacer le travail numérique effectué jusqu'ici avec l'aide des Tables et machines à calculer classiques. Mais ces procédés comportent pratiquement de très grandes difficultés, dès qu'interviennent des puissances des nombres utilisés, supérieures à la troisième. Cette raison, entre bien d'autres, explique pourquoi les présentes Tables calculées par M. Montagne, sont d'un emploi tout à fait facile et rapide et apporteront une aide précieuse aux opérateurs. Il convient de féliciter grandement l'Auteur, du labeur immense qu'il a mené à bien, et grâce auquel l'usage des machines à calculer deviendra plus rapide et plus complètement secourable.

M. **Paul Fallot**, faisant hommage à l'Académie, de la part de M. **Henri Breuil**, des trois fascicules suivants : 1° un important rapport sur *La caverne ornée de Rouffignac, Cro de Granville, Dordogne;* 2° *En lisant « L'Arte dell' Antica Età della Pietra », de P. Graziosi*; 3° *L'Occident, patrie du grand art rupestre*, rappelle que M. Henri Breuil, Membre de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, par toute son œuvre, aurait pu aussi bien siéger à l'Académie des sciences, et qu'il vient de recevoir d'Allemagne une distinction de caractère scientifique sous la forme de la Médaille Albrecht Penck.

M. **Léon Moret** adresse en hommage à l'Académie la troisième édition de son *Précis de Géologie à l'usage des candidats à la licence ès sciences, au S. P. C. N. et aux grandes Écoles.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Paul Fallot** :

Pierre Bordet et Michel Latreille. I. *La Géologie de l'Himalaya de l'Arun;* II. *Esquisse géologique de l'Himalaya de l'Arun et de la région de l'Everest*

(*Échelle* 1/250 000e) (Carte); III. *Esquisse géologique de la région de l'Everest et du Makalu* (*Échelle* 1/50 000e) (Carte).

DÉSIGNATIONS.

M. **Paul Muller**, Astronome titulaire de l'Observatoire de Paris, Président de la Commission française de l'Année Géophysique pour les Satellites artificiels, est désigné pour représenter la France à la première Assemblée du « **Committee on Space Research** » (**COSPAR**), qui aura lieu les 14 et 15 novembre 1958, à Londres, dans le cadre du Conseil International des Unions scientifiques.

CORRESPONDANCE.

M. **Bernard Cornut-Gentille**, Ministre de la France d'Outre-Mer, M. **Gino Cassinis**, Correspondant de l'Académie, M. **Arnold Karo**, au nom de l'**U. S. Coast and geodetic Survey**, de Washington, M. **Paul-Émile Victor** et les Membres des **Expéditions polaires françaises** adressent des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Pierre Lejay*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cours du Conservatoire National des arts et métiers. *Leçons sur les Plastiques* par Pierre Dubois. I. *Matériaux de la plastochimie et de la plasturgie* (2 *et* 3);

2° Council for sciences of Indonesia (Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia). *Indonesian abstracts. Abstracts on current scientific Indonesian literature*. Vol. I, n° 1.

TOPOLOGIE. — *Cohomologie de dimension* 2 *à coefficients non abéliens.* Note (*) de M. **Paul Dedecker**, transmise par M. Émile Henriot.

On introduit une notion de système de coefficients non abéliens (du type *faisceau*) qui permet de définir un *ensemble* de 2-cohomologie d'un espace (réduit au groupe usuel dans le cas abéliens). Il s'insère dans une suite exacte et conduit à un obstacle dont la « neutralité » est nécessaire et suffisante pour qu'on puisse procéder à « l'extension » d'un espace fibré principal relativement à une extension de son groupe structural.

1. Soient $\mathcal{G}$ et $\mathcal{A}$ deux faisceaux de groupes (non abéliens) sur un espace X et $\rho : \mathcal{G} \to \mathcal{A}$ un homomorphisme. On supposera que 1° $\mathcal{A}$ est un faisceau de

groupes d'opérateurs sur $\mathcal{G}$; 2° pour tout $g \in \mathcal{G}$, $\rho(g)$ opère comme l'automorphisme intérieur défini par g; 3° pour $g \in \mathcal{G}_x$, $\alpha \in \mathcal{A}_x (x \in X)$, on a $\rho[\alpha(g)]\alpha = \alpha\,\rho(g)$. Un triple $\Phi = (\mathcal{G}, \rho, \mathcal{A})$ satisfaisant à ces conditions est appelé *système de coefficients*.

Soit $\mathfrak{U} = (U_i)_{i \in I}$, un recouvrement ouvert de X et posons $U_{i_1 \ldots i_k} = U_{i_1} \cap \ldots \cap U_{i_k}$. On appelle 0-cochaîne {resp. 1-cochaîne} [resp. 2-cochaîne] de $\mathfrak{U}$ à valeurs dans Φ tout système (h_i, α_{ij}) {resp. (g_{ij}, α_{ij})} [resp. $(\alpha'_{ij}, \gamma_{ijk}, \alpha_{ij})$] où les h_i, g_{ij}, γ_{ijk} sont des sections de $\mathcal{G}$ au-dessus de U_i, U_{ij}, U_{ijk} et α_{ij}, α'_{ij}, des sections de $\mathcal{A}$ au-dessus de U_{ij}, Pour une 2-cochaîne on supposera en outre que dans U_{jik} : $\alpha'_{ij}\alpha'_{jk}\alpha'_{ki} = \rho(\gamma_{ijk})\alpha_{ij}\alpha_{jk}\alpha_{ki}$. Une cochaîne est dite *réduite* si α_{ij} se réduit à la section unité ε_{ij}; les cochaînes réduites se notent (h_i), (g_{ij}), $(\alpha_{ij}, \gamma_{ijk})$.

Une cochaîne de dimension 0 (resp. 1) est dite *alternée* si $\alpha_{ij}^{-1} = \alpha_{ji}$, $\alpha_{ii} = \varepsilon_{ii}$ [resp. si outre cette condition on a $g_{ij}^{-1} = \alpha_{ij}(g_{ji})$, $g_{ii} =$ section unité de $\mathcal{G}$]. Une 2-cochaîne réduite est dite *alternée* si les α_{ij} vérifient la condition ci-dessus et si $\gamma_{ijk} = \alpha_{ij}(\gamma_{jki}) = \gamma_{ikj}^{-1}$. Pour une 0-cochaîne (h_i, α_{ij}), pour 1-cochaîne (g_{ij}, α_{ij}) et pour une 1-cochaîne réduite (g_{ij}), on pose $h^i_j = \alpha_{ij}(h_j)$, $(\delta_\alpha h)_{ij} = h_i(h^i_j)^{-1}$; $g^i_{ij} = g_{ij}$, $g^{ij}_{jk} = \alpha_{ij}(g_{jk})$, $g^{ijk}_{km} = \alpha_{ij}\alpha_{jk}(g_{km})$. $(\delta_\alpha g)_{ijk} = g^i_{ij} g^{ij}_{jk} g^{ijk}_{ki}$; $(\delta g)_{ijk} = g_{ij} g_{jk} g_{ki}$. Pour $0 \leqq n \leqq 2$, l'ensemble des n-cochaînes (resp. réduites) est représenté par le signe $\mathcal{C}^n$ (resp. C^n) avec un indice a si l'on se limite aux cochaînes alternées.

2. $C^0(\mathfrak{U}, \Phi) = C^0_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ est un groupe si l'on pose $(h'_i)(h_i) = (h'_i h_i)$. $\mathcal{C}^0_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ est un groupoïde si le produit $(h'_i, \alpha'_{ij}).(h_i, \alpha_{ij})$ est défini pour $\alpha'_{ij} = \rho[h_i(h^i_j)^{-1}]\alpha_{ij}$ et est alors égal à $(h'_i h_j, \alpha_{ij})$. $\mathcal{C}^1_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ est un groupoïde si $(g'_{ij}, \alpha'_{ij}).(g_{ij}, \alpha_{ij})$ est défini lorsque $\alpha'_{ij} = \rho(g_{ij})\,\alpha_{ij}$, le produit valant alors $(g'_{ij} g_{ij}, \alpha_{ij})$. $\mathcal{C}^2_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ est un groupoïde si le produit $(\beta'_{ij}, \gamma'_{ijk}, \beta_{ij}).(\alpha'_{ij}, \gamma_{ijk}, \alpha_{ij})$ est défini pour $\beta_{ij} = \alpha'_{ij}$ et égal à $(\beta'_{ij}, \gamma'_{ijk} . \gamma_{ijk}\, \alpha_{ij})$.

On définit des applications (cobords) δ : $C^0 \to C^1$, $\mathcal{C}^0_a \to \mathcal{C}^1_a$, $\mathcal{C}^1_a \to \mathcal{C}^2$: $\delta(h_i) = (h_i h_j^{-1})$, $\delta(h_i, \alpha_{ij}) = (h_i(h^i_j)^{-1}, \alpha_{ij})$, $\delta(g_{ij}, \alpha_{ij}) = (\alpha'_{ij}, (\delta_\alpha g)_{ijk}, \alpha_{ij})$, $\alpha'_{ij} = \rho(g_{ij})\alpha_{ij}$. Les dernières sont des homomorphismes de groupoïdes.

On a une application $\varkappa$: $\mathcal{C}^0_a(\mathfrak{U}, \Phi) \to C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$: $\varkappa(h_i, \alpha_{ij}) = (h_i)$. Étant donnés $x = (h_i) \in C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$, $y = (g_{ij}, \alpha_{ij}) \in \mathcal{C}^1_a(\mathfrak{U}, \Phi)$, soit $\tilde{x} \in \mathcal{C}^0_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ tel que $x = \varkappa\tilde{x}$ et que $\delta\tilde{x}.y$ soit défini :

$$\delta\tilde{x}.y = (h_i . \alpha'_{ij}(h_j^{-1}).g_{ij}, \alpha_{ij}) = (h_i . g_{ij} . \alpha_{ij}(h_j^{-1}), \alpha_{ij}).$$

On posera $\delta\tilde{x}.y = x \,\square\, y$ ce qui fait opérer $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$ sur $\mathcal{C}^1_a(\mathfrak{U}, \Phi)$. Si $y = (g_{ij}, \alpha'_{ij}) \in \mathcal{C}^1_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ et $z = (\alpha'_{ij}, \gamma_{ijk}, \alpha_{ij}) \in \mathcal{C}^2_a(\mathfrak{U}, \Phi)$, posons

$$y \,\square\, z = \delta y . z = (\alpha''_{ij}, (\delta_{\alpha'} g)_{ijk} . \gamma_{ijk}, \alpha_{ij}), \qquad \alpha''_{ij} = \rho(g_{ij})\alpha'_{ij};$$

ceci fait opérer le groupoïde $\mathcal{C}^1_a(\mathfrak{U}, \Phi)$ sur $\mathcal{C}^2(\mathfrak{U}, \Phi)$. Le groupe $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$ [resp. $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{A})$] opère aussi en posant

$$x \star z \text{ (resp. } \xi \star z) = (\eta_i \alpha'_{ij} \eta_j^{-1}, \eta_i(\gamma_{ijk}), \alpha_{ij}),$$

où $x=(h_i)\in C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$, $\eta_i=\rho(h_i)$ [resp. $\xi=(\eta_i)\in C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{A})$]. En posant encore $\xi\star y=(\eta_i(g_{ij}), \eta_i\alpha_{ij}\eta_j^{-1})$, $y=(g_{ij}, \alpha_{ij})\in \mathcal{C}_a^1(\mathfrak{U}, \Phi)$, on fait opérer $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{A})$ (et $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$) à gauche sur $\mathcal{C}_a^1(\mathfrak{U}, \Phi)$.

Avec les notations précédentes, on a $\delta(x\,\square\, y)=x\star\delta y$ *(y réduite). Si l'un des deux éléments* $x\star(\delta y.z)$, $\delta(x\star y).(x\star z)$ *est défini, l'autre l'est et ils sont égaux.*

3. Soit $z=(\alpha_{ij}, \gamma_{ijk})\in C_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ une 2-cochaîne réduite et alternée. On dit que z est un 2-*cocycle* si l'on a dans U_{ijkl} :

$$\gamma_{ijk}=\gamma_{ijl}\cdot\alpha_{il}(\gamma_{ljk})\cdot\gamma_{ilk}.$$

Tout élément $z\in C_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ *cobord de* $y\in C_a^1(\mathfrak{U}, \mathcal{G})$ *est un cocycle.*

Le groupe $C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{A})$ *et le groupoïde* $\mathcal{C}_a^1(\mathfrak{U}, \Phi)$ *opèrent sur l'ensemble* $Z_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ *des 2-cocycles réduits alternés au moyen de* $\star$ *et* $\square$.

Deux éléments z, $z'\in Z_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ sont dits *équivalents* ($z'\sim z$) s'il existe des éléments $\xi\in C^0(\mathfrak{U}, \mathcal{A})$, $y\in\mathcal{C}_a^1(\mathfrak{U}, \Phi)$ tels que $\xi\star z'=y\,\square\, z$. $z'\sim z$ est une relation d'équivalence; ses classes sont appelées *classes de cohomologie de dimension deux de* $\mathfrak{U}$ *à valeurs dans* Φ. La *classe nulle* est celle qui contient le cocycle $(\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ijk})$; une classe est dite *neutre* si elle contient un cocycle $(\alpha_{ij}, \varepsilon_{ijk})$. L'ensemble des classes sera noté : $H^2(\mathfrak{U}, \Phi)$, le sous-ensemble des classes neutres : $\mathbf{E}^2=\mathbf{E}^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ et la classe nulle : $\mathfrak{e}^2=\mathfrak{e}^2(\mathfrak{U}, \Phi)$.

4. Soient $\mathfrak{V}=(V_r)_{r\in R}$ un recouvrement de l'espace X plus fin que $\mathfrak{U}=(U_i)_{i\in I}$ et φ, φ' : $R\to I$ des applications admissibles, c'est-à-dire telles que $V_r\subset U_{\varphi r}$ et $\subset U_{\varphi' r}$. Elles induisent des transformations

$$\varphi_{\mathfrak{V},\mathfrak{U}},\ \varphi'_{\mathfrak{V},\mathfrak{U}} :\ \mathcal{C}_a^n(\mathfrak{U}, \Phi)\to\mathcal{C}_a^n(\mathfrak{V}, \Phi),\qquad Z_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)\to Z_a^2(\mathfrak{V}, \Phi),\quad \ldots$$

compatibles avec les opérateurs δ, $\square$, $\star$.

Si z appartient à $Z_a^2(\mathfrak{U}, \Phi)$, *ses images* $\varphi_{\mathfrak{V},\mathfrak{U}}z$ *et* $\varphi'_{\mathfrak{V},\mathfrak{U}}z$ *dans* $Z_a^2(\mathfrak{V}, \Phi)$ *sont des cocycles équivalents. L'ensemble des* $H^2(\mathfrak{U}, \Phi)$ *se munit donc d'une structure naturelle de système direct qui permet de poser* $H^2(X, \Phi)=\varinjlim H^2(\mathfrak{U}, \Phi)$, $\mathbf{E}^2(X, \Phi)=$ *image des* $\mathbf{E}^2(\mathfrak{U}, \Phi)$, $\mathfrak{e}^2(X, \Phi)=$ *image des* $\mathfrak{e}^2(\mathfrak{U}, \Phi)$, *ce qui définit la 2-cohomologie de l'espace* X *à coefficients dans* Φ.

5. Soit sur l'espace X une suite exacte de faisceaux de groupes

$$e\to\mathcal{N}\xrightarrow{i}\mathcal{G}\xrightarrow{j}\mathcal{H}\to e. \qquad (5.1)$$

Le faisceau $\mathcal{G}$ opère sur lui-même par automorphismes intérieurs et définit le faisceau $\mathcal{A}$ des automorphismes intérieurs de $\mathcal{G}$ muni de l'homomorphisme canonique ρ : $\mathcal{G}\to\mathcal{A}$. D'où des systèmes de coefficients $\Phi=(\mathcal{G}, \rho, \mathcal{A})$ et $\Phi'=(\mathcal{N}, \rho', \mathcal{A})$, $\rho'=\rho i$. Si de plus $\mathcal{G}$ est un produit croisé de $\mathcal{N}$ et $\mathcal{H}$ il existera une homorphisme k : $\mathcal{H}\to\mathcal{G}$ tel que jk soit l'identité d'où un troisième système de coefficients $\Phi''=(\mathcal{H}, \rho'', \mathcal{A}'')$, $\mathcal{A}''=\mathcal{A}/\rho(\mathcal{N})$, $\rho''=\pi\rho k$, π : $\mathcal{A}\to\mathcal{A}''$ (application canonique); nous dirons alors que la suite exacte (5.1) est *croisée*.

Théorème. — *Si* X *est paracompact, à la suite exate* (5.1) *est associée la suite*

exacte [*prolongée si* (5.1) *est croisée*]

$$e \to H^0(X, \mathcal{N}) \to H^0(X, \mathcal{G}) \to H^0(X, \mathcal{H}) \overset{\delta^0}{\to} H^1(X, \mathcal{N}) \to H^1(X, \mathcal{G}) \to H^1(X, \mathcal{H})$$
$$\overset{\delta^1}{\to} H^2(X, \Phi') \to H^2(X, \Phi([\to H^2(X, \Phi'')].$$

Le résultat est classique jusqu'en dimension 1 (²), (⁵), (⁶). Le complément ci-dessus améliore un résultat antérieur (²). Les termes de dimension 2 doivent être munis d'un sous-ensemble privilégié qui est celui des classes neutres pour $H^2(X, \Phi')$ et $[H^2(X, \Phi'')]$ et celui réduit à la classe nulle $H^2(X, \Phi)$. L'exactitude signifie que l'image d'une application coïncide avec l'image inverse du sous-ensemble privilégié par l'application suivante.

On sait que les $H^1(X, \mathcal{G})$ s'identifient à des classes d'espaces fibrés (¹), (⁴), (⁶). Dans le cas d'une suite (5.1) la partie inédite du théorème permet de déterminer quand un fibré $\eta \in H^1(X, \mathcal{H})$ est l'image d'un $\gamma \in H^1(X, \mathcal{G})$: pour cela il faut et il suffit que la classe $\delta^1 \eta \in H^2(X, \Phi')$ soit neutre.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(¹) P. Dedecker, *Bull. Soc. Math. Belg.*, 6, 1953, § 6, p. 119.

(²) *Colloque de topologie de Strasbourg*, mai 1955.

(³) *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 41, 1955, p. 1132-1146.

(⁴) J. Frenkel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 40.

(⁵) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2368.

(⁶) A. Grothendieck, *Univ. Kansas, Nat. Sc. Found.*, rep. nº 4, août 1955.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions pseudo-aléatoires et fonctions de Wiener.*
Note (*) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Je désignerai sous le nom de *fonctions pseudo-aléatoires* des fonctions $f(t)$ à valeurs complexes, bornées, nulles pour $t < 0$, et possédant les propriétés suivantes : si M( ) désigne l'opérateur $\lim_{T \to \infty} (1/T) \int_0^T (\ ) \, dt$; *a.* $Mf = 0$; *b.* $\gamma(h) = M\overline{f(t)} f(t+h)$ est une fonction continue, $\gamma(0) \neq 0$, $\gamma(\infty) = 0$. Dans ce qui suit, $\hat{t}$ représentera la partie entière de t, $\check{t}$ la différence de $t - \hat{t}$.

Il est possible de construire des fonctions pseudo-aléatoires prenant dans chaque intervalle $n < t < n+1$, n entier, des valeurs de module 1. Des exemples en ont été donnés dans des Notes précédentes (¹). Or, dans tous ces exemples, l'ensemble des valeurs prises par ces fonctions était dense sur le cercle-unité. Je me propose ici de construire des fonctions pseudo-aléatoires *ne prenant qu'un nombre fini de valeurs.*

Théorème. — *Soit k un entier positif. Soit* $\varphi(t)$ *un polynome de degré* $\nu \geq 2$ *tel*

que le coefficient de t^ν soit irrationnel. La fonction

$$f(t) = e^{\frac{2i\pi}{k}\widehat{\varphi(t)}}$$

est pseudo-aléatoire. Elle prend les k valeurs $e^{\frac{2i\pi m}{k}}$, $m = 0, 1, 2, \ldots, k-1$.

Démonstration. — Montrons d'abord que, quels que soit les entiers k et $p \geq 1$, la suite

$$\underbrace{x_n = \frac{1}{k}\varphi(n)}, \qquad \underbrace{y_n = \frac{1}{k}\varphi(n+p)}$$

est uniformément dense dans le carré $C(0 < x < 1,\ 0 < y < 1)$.

D'après le critère de H. Weyl, il suffit que, quel que soit le couple non identiquement nul d'entiers l_1, l_2, on ait

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N} e^{2i\pi\left[l_1 \frac{\varphi(n)}{k} + l_2 \frac{\varphi(n+p)}{k}\right]} = 0.$$

Or, dans tous les cas, le crochet en exposant est un polynome dont le terme de degré le plus élevé (ν si $l_1 + l_2 \neq 0$, $\nu - 1$ si $l_1 + l_2 = 0$) a un coefficient irrationnel. D'où le résultat.

La suite $k\underbrace{(1/k)\varphi(n)}$, $k\underbrace{(1/k)\varphi(n+p)}$ est donc uniformément dense dans le carré $0 < x < k$, $0 < y < k$. Chaque carré $\lambda < x < \lambda + 1$, $\mu < y < \mu + 1$, λ, μ entiers $< k$, contient donc asymptotiquement la même proportion de points, et chaque point (λ, μ) contient asymptotiquement la même proportion de points $\widehat{k\underbrace{(1/k)\varphi(n)}}$, $\widehat{k\underbrace{(1/k)\varphi(n+p)}}$, c'est-à-dire de points $\widehat{\varphi(n)}$, $\widehat{\varphi(n+p)}$ mod k.

Formons alors la fonction de corrélation $\gamma(h)$ de $f(t)$. On sait qu'elle varie linéairement par sections et que, si $\gamma(p) = 0$ pour tout entier $p > 0$, $Mf = 0$. Il suffit d'étudier $\gamma(p)$:

$$\gamma(p) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N} e^{\frac{2i\pi}{k}\left[\widehat{\varphi(n+p)} - \widehat{\varphi(n)}\right]}.$$

Or on a vu qu'il y a asymptotiquement une proportion $1/k^2$ de valeurs de n telles que, mod k, $\widehat{\varphi(n)} = \lambda$, $\widehat{\varphi(n+p)} = \mu$. Donc

$$\gamma(p) = \frac{1}{k^2} \sum_{\lambda, \mu = 0}^{k-1} e^{\frac{2i\pi}{k}(\lambda - \mu)} = \left| \frac{1}{k} \sum_{\lambda=0}^{k-1} e^{\frac{2i\pi}{k}\lambda} \right|^2 = 0,$$

ce qui démontre le théorème.

Relation avec certains résultats de Wiener. — N. Wiener a construit (²) des fonctions pseudo-aléatoires ne prenant que les valeurs 1 et -1. Pour cela, il

définit un nombre ξ compris entre 0 et 1 par son développement binaire

$$\xi = \frac{a_1}{2} + \frac{a^2}{2^2} + \ldots, \qquad a_n = 0 \text{ ou } 1.$$

A chaque ξ correspond une fonction $f(t)$, égale à $2a_n - 1$ si $n < t < n+1$. ξ étant considérée comme une variable aléatoire uniformément distribuée sur $(0, 1)$, il est *presque sûr* que, en choisissant ξ au hasard, on obtient une fonction $f(t)$ pseudo-aléatoire. Il est d'ailleurs facile de donner des exemples des cas exceptionnels, et difficile de construire par ce procédé des fonctions pseudo-aléatoires. En outre, l'ensemble de mesure de Lebesgue nulle des valeurs exceptionnelles de ξ n'est pas précisé.

Le théorème ci-dessus (dans le cas particulier $k = 2$) permet de construire aisément des fonctions pseudo-aléatoires de la classe envisagée par N. Wiener. Il ne les fournit probablement pas toutes, mais l'ensemble exceptionnel (coefficient de x^ν rationnel) est connu sans ambiguïté ([3]). On peut étudier individuellement des fonctions pseudo-aléatoires, alors que la méthode de N. Wiener conduit à introduire des ensembles de fonctions, c'est-à-dire des fonctions aléatoires.

Par exemple, la fonction égale à $e^{i\pi\widehat{An^2}}$, A irrationnel, si $n < t < n+1$ est pseudo-aléatoire et prend les valeurs 1 et -1.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) J. Bass, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1217; J. Bass et J. P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2457; J. Bass et P. Krée, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1083.

([2]) *The Fourier integral and certain of its applications*, Cambridge, 1933.

([3]) Plus généralement, on peut voir que $f(t)$ est pseudo-aléatoire si l'un au moins des coefficients de $\varphi(n)$, pour une puissance au moins égale à 2, est irrationnel, et dans ce cas seulement

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines variétés riemanniennes à courbure positive*. Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si une variété riemannienne compacte M, de dimension paire et simplement connexe, est telle que sa courbure $K(\mu)$ vérifie $0 < (1/4)\,k < K(\mu) \leq k$ quel que soit μ, alors c'est une sphère homologique. Si M vérifie seulement $0 < (1/4)\,k \leq K(\mu) \leq k$, c'est que : soit M est une sphère homologique, soit M est un espace riemannien symétrique de rang 1, muni de sa métrique riemannienne canonique.

1. On considère une variété riemannienne compacte M (supposée, dans toute la suite, continûment différentiable, ainsi que sa métrique, un nombre suffisant de fois) et soit P(M) l'espace fibré des sous-espaces vectoriels, de dimension 2, des espaces tangents à M en ses différents points. La structure riemannienne de M définit une application de P(M) dans le corps des nombres

réels, notée $\mu \rightarrow K(\mu)$, le nombre réel $K(\mu)$ étant appelé la courbure de M dans la direction du plan tangent μ.

Théorème 1. — *Soit* M *une variété riemannienne compacte, de dimension paire n et simplement connexe; s'il existe un nombre réel positif k tel que l'on ait* $(1/4)k < K(\mu) \leqq k$ *quel que soit* $\mu \in P(M)$, *alors les groupes d'homotopie* $\pi_p(M)$ *de* M *vérifient* $\pi_p(M) = 0$ *pour* $p = 1, 2, \ldots, n-1$.

Lemme 1. — *Soit* M *une variété riemannienne de dimension n; s'il existe un nombre réel positif h tel que* $K(\mu) \geqq h$ *quel que soit* $\mu \in P(M)$, *alors tout segment géodésique de longueur* $> \pi/\sqrt{h}$ *de* M *est d'index* $\geqq n-1$.

Soit $\gamma = \{\gamma(t)\}$ $(0 \leqq t \leqq s)$ un segment géodésique de M, avec $s > \pi/\sqrt{h}$. D'après la définition de l'index [(1), p. 2], on aura montré que l'index de γ est $\geqq n-1$ si l'on exhibe un espace vectoriel, de dimension $n-1$, formé de champs $\xi(t)$ $(0 \leqq t \leqq s)$ de vecteurs tangents à M et normaux à γ en $\gamma(t)$, tels que $\xi(0) = \xi(1) = 0$ et que la variation seconde de ces champs le long de γ soit strictement négative. Soit $\eta(t)$ $(0 \leqq t \leqq s)$ un champ quelconque de vecteurs tangents à M et normaux à γ en $\gamma(t)$, et à dérivée covariante nulle; ces champs forment un espace vectoriel de dimension $n-1$. Un calcul direct, utilisant l'expression de la variation seconde en fonction de la courbure et le fait que $K(\mu) \geqq h$ ainsi que $s > \pi/\sqrt{h}$, montre qu'un champ $\xi(t) = (\sin(\pi/s)\, t)\, \eta(t)$ $(0 \leqq t \leqq s)$ est à variation seconde strictement négative, ce qui démontre le lemme.

Lemme 2. — *Soit* M *une variété riemannienne compacte, simplement connexe et de dimension paire, qui vérifie* $0 < \lambda k \leqq K(\mu) \leqq k$ *quel que soit* $\mu \in P(M)$, avec $\lambda > 1/4$. *Quel que soit le point* $p \in M$, *on peut trouver un* $\varepsilon > 0$ *tel que, si un point* $q \in M$ *vérifie* $d(p, q) < \varepsilon$ [où $d(p, q)$, *pour* $p, q \in M$, *désigne la distance des deux points p* et *q*], *les conditions suivantes soient vérifiées : a. il existe un et un seul segment géodésique d'extrémités* (p, q) *et d'index* 0; *b. tous les autres segments géodésiques d'extrémités* (p, q) *sont de longueur* $> \pi/\sqrt{\lambda k}$.

Il est classique qu'on peut d'abord choisir un ε_1 tel que $d(p, q) < \varepsilon_1$ entraîne *a*. Prenons pour ε le plus petit ε_1 et de $\varepsilon_2 = (2\pi/\sqrt{k}) - (\pi/\sqrt{\lambda k})$ (on a bien $\varepsilon_2 > 0$ puisque $\lambda > 1/4$) et vérifions *b* pour un $q \in M$ tel que $d(p, q) < \varepsilon$. Soit γ_0 le segment géodésique d'extrémités (p, q) et d'index 0 et soit γ un autre segment géodésique d'extrémités (p, q); on a long $(\gamma) > d(p, q)$, donc γ rencontre le *cut-locus* $C(p)$ de p [voir dans (2) une définition du *cut-locus*] en un point r au moins. D'après le théorème 1 de (2), on a nécessairement $d(p, r) \geqq \pi/\sqrt{k}$. Mais on a aussi $d(p, r) \leqq (d(p, q) + d(q, r)$, d'où long $(\gamma) \geqq 2\, d(p, r) - d(p, q)$. Comme on a choisi $d(p, q) < \varepsilon_2$, la valeur de ce dernier implique que long $(\gamma) > \pi/\sqrt{\lambda k}$.

2. *Démonstration du théorème* 1. — Elle repose essentiellement sur la théorie de Morse, pour laquelle on réfère à (3) dont on emploiera les notations et

définitions. Fixons un point $p \in M$ et montrons d'abord qu'il est possible de trouver un $q \in M$, vérifiant à la fois : *a*. $d(p, q) < \varepsilon$, où ε est celui associé à p dans le lemme 2; *b*. la série de Morse de (M, p, q) existe. Remarquons d'abord que si un point q est *régulier* pour (M, p, q), la série de Morse de (M, p, q) existe : c'est une conséquence de la proposition 4.1 de ([3]) et du fait que la courbure de M est bornée inférieurement par un nombre strictement positif. Comme les points réguliers pour (M, q, p) sont partout denses dans M, pour p fixé, d'après la proposition 3.3 de ([3]), on pourra donc trouver un tel q vérifiant $d(p, q) < \varepsilon$. Et $\mathcal{M}(M, p, q; t) = \sum_{i \geq 0} m_i t^i$ sera la série de Morse correspondante.

Comme m_i est par définition égal au nombre de segments géodésiques d'extrémités (p, q) et d'index égal à i, la conjugaison des lemmes 1 et 2 entraîne $m_1 = m_2 = \ldots = m_{n-2} = 0$. Soit $\Omega = \Omega(M, p, q)$ l'espace des lacets de M réguliers par morceaux et d'extrémités (p, q), et

$$P(\Omega; K; t) = \sum_{i \geq 0} (\dim H_i(\Omega; K)) t^i$$

la série de Poincaré de Ω relative à l'homologie singulière $H(\Omega; K)$ à coefficients dans le corps K *quelconque*. Appliquons les inégalités de Morse [([3]), p. 259-260] : le fait que $m_i = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-2$ entraîne que $H_i(\Omega; K) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-2$, quel que soit K. En particulier $H_i(\Omega; Z) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-2$ et pour l'homologie à coefficients entiers. Comme M est simplement connexe, on peut appliquer le théorème d'Hurewicz d'où : les groupes d'homotopie de Ω vérifient $\pi_i(\Omega) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-2$. Ces groupes d'homotopie sont isomorphes à ceux $\pi_p(\Omega')$ de l'espace Ω' des lacets continus de M, d'origine un point quelconque de M; et comme on sait que $\pi_i(\Omega') = \pi_{i+1}(M)$, on a finalement $\pi_i(M) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-1$. Appliquant à nouveau le théorème d'Hurewicz, on voit que M est une sphère homologique.

3. On comparera le théorème 1 ci-dessus avec le théorème 2 de ([2]); on sait d'autre part, que $1/4$ est la meilleure borne possible pour les variétés vérifiant les hypothèses du théorème 1; en effet, les espaces projectifs complexes $P_n(C)$, quaternioniens $P_n(Q)$ et le plan projectif des octaves de Cayley $P_2(\Gamma)$ vérifient bien $0 < (1/4)k \leq K(\mu) \leq k$. On peut à ce sujet démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Soit* M *une variété riemannienne compacte, simplement connexe et de dimension paire, vérifiant* $0 < (1/4)k \leq K(\mu) \leq k$ *quel que soit* $\mu \in P(M)$. *Dans ces conditions,* M *est nécessairement : soit une sphère homologique, soit l'un des espaces* $P_n(C)$, $P_n(Q)$, $P_2(\Gamma)$, *muni de sa métrique riemannienne canonique d'espace symétrique.*

On suppose dans toute la suite que M n'est pas une sphère homologique;

soit (p, q) un couple de points de M tel que : *a.* il existe un et un seul segment géodésique d'extrémités (p, q) et d'index o; *b.* la série de Morse (M, p, q) existe. Il existe au moins un segment géodésique d'extrémités (p, q) et dont l'index i est tel que $0 < i < n-1$; ceci se voit en appliquant la technique de démonstration du théorème 1; de plus on a long $(\gamma) \leqq 2\pi/\sqrt{k}$, sinon γ serait d'index $\geqq n-1$ d'après le lemme 1.

Le point $p \in M$ étant fixé, faisons maintenant tendre q vers p, le couple (p, q) satisfaisant toujours les conditions ci-dessus ; à la limite, on obtient un segment géodésique δ, d'extrémités (p, p), non trivial et de longueur $\leqq 2\pi/\sqrt{k}$; le théorème 1 de (²), appliqué au premier point où δ rencontre le *cut-locus* $C(p)$ de p, entraîne que long $(\delta) \geqq 2\pi/\sqrt{k}$; d'où long $(\delta) = 2\pi/\sqrt{k}$. Comme $2\pi/\sqrt{k}$ est la valeur minima, d'après (²), de la distance d'un point à ceux de son *cut-locus*, on en déduit que δ est une géodésique fermée. Utilisant toujours ceci, on montre ensuite qu'il n'y a pas, sur δ, d'autres points conjugués de p, autres que $q = \delta \cap C(p)$ et p lui-même. Les inégalités que satisfait la courbure entraînent que q (resp. p) est conjugué de p pour un champ de Jacobi qui est nécessairement de la forme $(\sin \sqrt{k}t)\eta(t)$ [resp. $(\sin(\sqrt{k}/2)t)\,\eta(t)$]. En particulier, la composante $\Delta_\zeta R(\zeta, \eta, \zeta, \eta)$ du tenseur dérivée covariante du tenseur de courbure de M est nulle si ζ (resp. η) est un vecteur tangent (resp. normal) à δ en p. Montrant ensuite que, en tant que conjugués de p, les points p et q sont dégénérés, on en déduit que toutes les géodésiques issues de p sont fermées et de longueur $2\pi/\sqrt{k}$, donc du même type que δ; ce qui prouve, puisque $p \in M$ a été choisi arbitrairement, que $\Delta_\zeta R(\zeta, \eta, \zeta, \eta) = 0$ quels que soient les vecteurs ζ, η tangents à M. Cette condition entraîne [(⁴), p. 259] que M est un espace *riemannien symétrique*, à courbure strictement positive, donc de rang 1 et compact; d'après (⁵), ce sont exactement les $P_n(C)$, $P_n(Q)$ et $P_2(\Gamma)$.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(¹) M. Morse, *Introduction to analysis in the large*, Princeton, 1956 (miméographié).

(²) W. Klingenberg, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, n° 6, 1958, p. 586-588.

(³) R. Bott, *Bull. Soc. Math. France*, 84, 1956, p. 251-281.

(⁴) E. Cartan, *Géométrie des espaces de Riemann*, Paris, 1951.

(⁵) E. Cartan, *Ann. Ec. Norm. Sup.*, 44, 1927, p. 345-467.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La solution de la première équation de Kolmogoroff aux coefficients höldériens.* Note (*) de Mme **Halina Milicer Gruzewska**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On sait, certaines conditions étant admises, que la probabilité de passage de processus stochastique est une solution de la première équation de Kolmogoroff, et que la solution de deux équations de Kolmogoroff est une

fonction de passage. Cette solution se trouve chez Feller [2] et Dressel [3]. Mais la supposition, que les *secondes dérivées des coefficients de la forme caractéristique de la première équation sont höldériens, est essentielle.*

Récemment l'équation parabolique aux coefficients höldériens fut résolue par M. W. Pogorzelski [[4], [7]]. L'hypothèse est donc beaucoup plus générale. Dans ces conditions la deuxième équation de Kolmogoroff peut ne pas exister. On verra, que le théorème d'unicité de M. M. Krzyzanski [6] suffit pour démontrer que la solution de la première équation de Kolmogoroff est la densité de la probabilité de passage.

Les notations sont ici, celles de l'article [4].

1. Soit (1.1) la première équation de Kolmogoroff :

$$(1.1)\qquad \hat{\Psi}(u) \equiv \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X, t)\, u''_{x_i x_j} + \sum_{i=1}^{n} a_i(X, t)\, u'_{x_i} + u'_t = 0.$$

Nous admettons les hypothèses suivantes :

I. Les coefficients $a_{ij}(X, t)$ et $a_i(X, t)$ sont définis, bornés et continus dans la région ($X \in R_n$, $0 \leq t \leq T$), R_n désignant l'espace euclidien des points $X(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, et ils sont soumis aux conditions de Hölder, à savoir

$$(2.1)\qquad \begin{cases} |a_{ij}(X, t) - a_{ij}(Y, \tau)| \leq k\,(|X - Y|^h + |t - \tau|^{h'}) & (0 < h,\ h' < 1), \\ |a_i\,(X, t) - a_i\,(Y, t)| \leq k'(|X - Y|)^{h'} & (0 < h' < 1), \end{cases}$$

où h, h', k et k' désignent des constantes positives, $Y = Y(y_1, \ldots, y_2)$, et

$$|X - Y|^2 = \sum_{i=1}^{n} (x_i - y_i) = r^2_{X,Y},$$

II. La forme caractéristique de l'équation (1.1) est définie positive, et si $a^{ij}(Z, t)$, $Z = Z(z_1, \ldots, z_n) \in R_n$, $0 \leq t \leq T$, désignent les éléments de la matrice inverse de la matrice $\|a_{ij}(X, t)\|$, et que

$$(3.1)\qquad \mathfrak{I}^{Z,t}(X, Y) = \sum_{i,j=1}^{n} a^{ij}(Z, t)\,(x_i - y_i)\,(x_j - y_j),$$

alors il existe des constantes positives g et G telles que

$$(4.1)\qquad g\,|X - Y|^2 \leq \mathfrak{I}^{Z,t}(X, Y) \leq G\,|X - Y|^2 \qquad (X, Y, Z \in R_n,\ 0 \leq t \leq T).$$

La quasi-solution et la solution fondamentale de l'équation (1.1) sont :

$$(5.1)\qquad w^{Y,\tau}(X, t; Y, \tau) = (\tau - t)^{-\frac{n}{2}} \exp\left[-\frac{\mathfrak{I}^{Y,\tau}(X, Y)}{4(\tau - t)}\right] \qquad (t \leq \tau),$$

$$(6.1)\qquad \Gamma(X, t; Y, \tau) = w^{Y,\tau}(X, t; Y, \tau) + \int_t^{\tau} \int_{R_n} w^{Z,0}(X, t; Z, 0)\, \Phi(Z, 0; Y, t)\, dZ\, d0,$$

où $\Phi(X, t; Y, \tau)$, comme une solution de l'équation intégrale [[4] et [7]], est

de la forme

$$(7.1)\quad \Phi(X, t; Y, \tau) = f(X, t; Y, \tau) + \lambda \int_t^{\tau} \int_{R_n} \mathfrak{N}(X, t; Z, \theta) f(Z, \theta; Y, \tau)\, dZ\, d\theta \qquad (t < \tau),$$

où

$$(8.1)\quad \lambda = (2\sqrt{\pi})^{-n}, \qquad A(X, t) = \sqrt{\det |a^{ij}(X, t)|};$$

$$(9)\quad N(X, t; Z, \theta) = \lambda^{-1} f(X, t; Z, \theta) = \hat{\Psi}_{X,t}[w^{Z,\theta}(X, t; Z, \theta)]\, A(X, t),$$

$\mathfrak{N}(X, t; Z, \theta)$ est le noyau résolvant de l'équation intégrale en question; les noyaux itérés du noyau $N(X, t; Y, \tau)$ sont déterminés par la relation de récurrence

$$(10.1)\quad \begin{cases} N_{n+1}(X, t; Y, \tau) = \displaystyle\int_t^{\tau} \int_{R_n} N(X, t; Z, \theta) N_n(Z, \theta; Y, \tau)\, dZ\, d\theta, \\ N_0 = N, \qquad (n = 1, 2, \ldots). \end{cases}$$

L'existence des intégrales des équations (10.1), (7.1) et (6.1) pour $t < \tau \leqq T$, résulte des articles ([4]) et ([7]).

2. On fait intervenir, comme *solution fondamentale normée* de l'équation (1.1), l'expression que voici

$$(1.2)\quad U(X, t; Y, \tau) = \lambda A(Y, \tau) \Gamma(X, t; Y, \tau) \qquad (t < \tau \leqq T).$$

C'est une solution de l'équation (1.1), pour $t < \tau$, par rapport à X et t. On sait ([6]), que si la fonction $f(Y, \tau)$ est une fonction bornée dans l'espace (R_n, $\theta \leqq \tau \leqq T$) et continue au point (X, t), alors

$$(2.2)\quad \lim_{t-\tau \to 0} \int_{R_n} U(X, t; Y, \tau) f(Y, \tau)\, dY = f(X, t).$$

Outre cela, si la fonction $f(X, t)$ est une solution de l'équation (1.1), alors il résulte de l'article ([5]), que

$$(3.2)\quad \int_{R_n} U(X, t; Y, \tau) f(Y, \tau)\, dY \equiv f(X, t)$$

On déduit de l'expression (3.2) que la solution $U(X, t; Y, \tau)$ est une densité de probabilité pour $Y(\in R_n$, $t < \tau \leqq T$ et qu'elle vérifie l'équation de Smoluchowski. La démonstration de la partie de la première proposition repose sur le théorème de Gevrey. On obtient ainsi le

Théorème 1. — *La solution fondamentale normée de la première équation de Kolmogoroff est la densité de la probabilité de passage de l'état* X, *au moment t, à l'état* Y, *au moment* $\tau > t$, X, $Y \in R_n$, *si les coefficients de cette équation satisfont aux hypothèses* I *et* II.

3. Les conditions de continuité de la fonction (1.2), pour $\tau \to t$, à savoir l'existence des moments limites ([2]), sera démontrée, si l'on y prouve, que

pour $\tau - t = \Delta t$, on a

$$(1.3) \qquad \int_{R_n} (y_i - x_i)\, U(X, t; Y, \tau)\, dY = o(\sqrt{\Delta t}) \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

$$(2.3) \qquad \lim_{\Delta t \to 0} (2\Delta t)^{-1} \int_{R_n} (y_i - x_i)(y_j - x_j)\, U(X, t; Y, \tau)\, dY = a_{ij}(X, t) \qquad (i, j = 1, \ldots, n),$$

$$(3.3) \qquad \lim_{\Delta t \to 0} (\Delta t)^{-1} \int_{R_n} (y_i - x_i)\, U(X, t; Y, t)\, dY = a_i \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

Ces conditions, les hypothèses I et II étant admises, permettent d'affirmer, que *la solution de la première équation de Kolmogoroff est non seulement une densité de la probabilité de passage, mais encore, que ses second et premier moments, centralisés vers l'état initial* X, *et divisés par le double de l'accroissement du temps* Δt *ou par cet accroissement même, convergent vers les coefficients correspondants de ladite équation*. On peut traiter le terme linéaire, qui est ici nul, comme valeur limite moyenne du carré du premier moment, pour $\Delta t \to 0$.

La démonstration est ici classique, *voir* par exemple ([2]), ([4]), ([7]) et ([8]). Néanmoins elle découle aussi de l'équation de Smoluchowski, démontrée pour la solution $U(X, t; Y, \tau)$, sous les hypothèses I et II, par le théorème 1.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

([1]) A. Kolmogoroff, *Math. Ann.*, 104, 1931, p. 415-458.
([2]) W. Feller, *Math. Ann.*, 113, 1936, p. 113-160.
([3]) F. G. Dressel, *Duke Math. J.*, 13, 1946, p. 61-70.
([4]) W. Pogorzelski, *Ricerche di Matematica*, 5, 1956, p. 25-27.
([5]) M. Krzyżański, *Ann. Pol. Math.*, 18, 1945, p. 145-156.
([6]) W. Pogorzelski, *Ann. Pol. Math.*, 4, n° 1, 1957, p. 61-92.
([7]) W. Pogorzelski, *Ann. Pol. Math.*, 4, n° 3, 1958, p. 288-307.
([8]) H. Cramèr, *Math. Methods Stat.*, 11-12, 1946, p. 118-121.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : étude de l'amortissement des oscillations ; problème des maxima et des minima.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

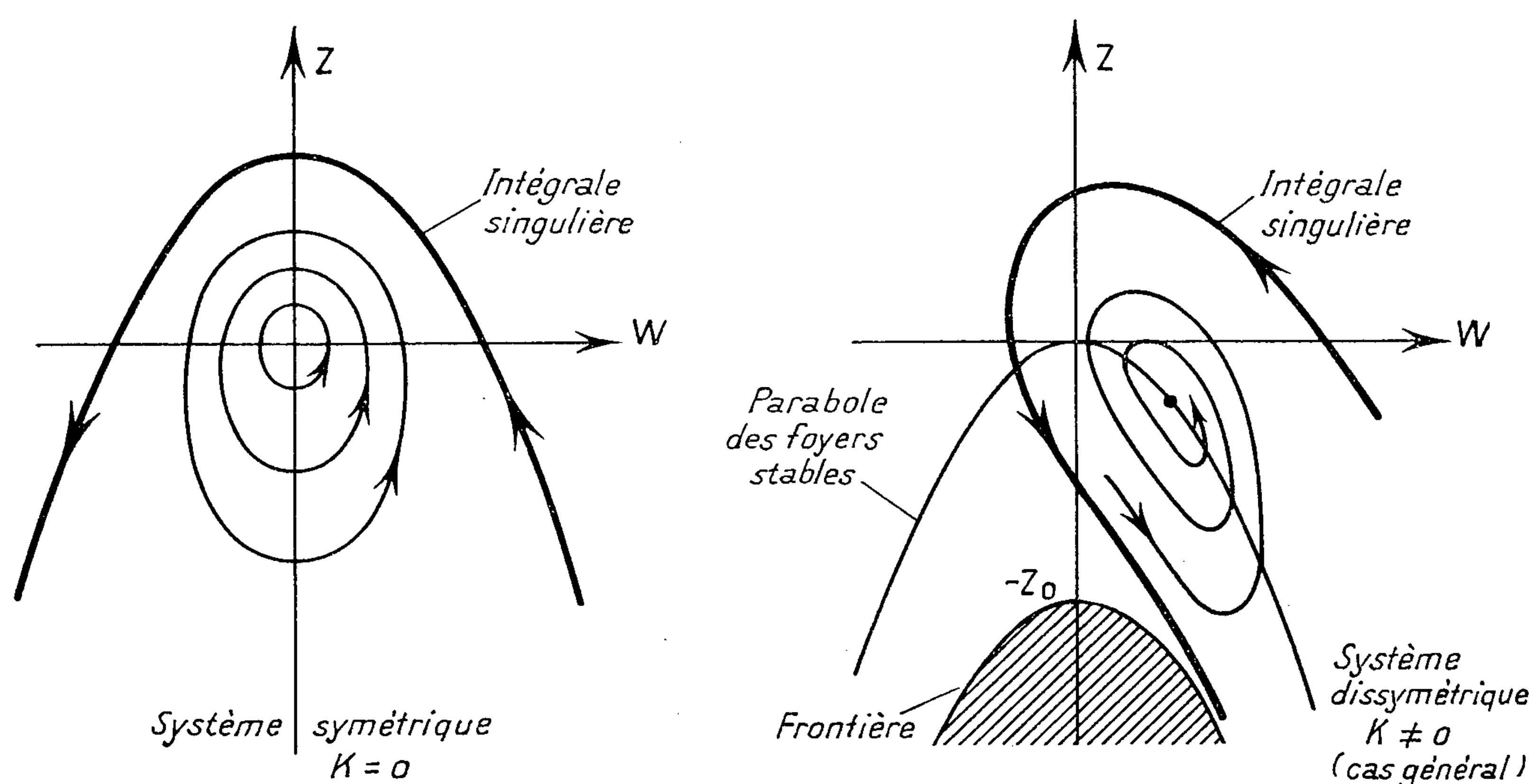
Le problème des oscillations du plan d'eau dans les cheminées d'équilibre est susceptible d'une étude topologique dans le plan : vitesse W dans la galerie d'amenée, hauteur d'eau Z dans la cheminée. Le système des équations différentielles est du premier ordre, non linéaire. Une première quadrature du cas symétrique où la puissance est nulle, permet de déterminer une solution approchée du cas général particulièrement applicable au problème des maxima et des minima consécutifs aux manœuvres de vannage.

Nous avons montré dans une précédente Note ([1]) que le système des équations différentielles, dans le cas d'une cheminée sans pertes d'insertion pouvait

s'écrire

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{L}{g}\dfrac{dW}{dt} + Z + P'_0 W^2 = 0, \\ \left(fW - F\dfrac{dZ}{dt}\right)(Z + Z_0 + P'_0 W^2) = K \end{cases}$$

(K, puissance du système en régime permanent).



Une étude topologique permet de tracer les courbes intégrales de (1) dans le plan W-Z et de montrer que leur disposition résulte d'une *déformation non linéaire* de la solution du système symétrique ($K = 0$), due à l'existence d'une courbe de choc ou frontière [2] qui est la parabole

$$(2)\qquad Z + Z_0 + P'_0 W^2 = 0 \quad (\textit{fig. } 1).$$

Cette même parabole, à une translation de Z_0 près, constitue le lieu des *foyer stables* (niveaux en régime permanent) pour divers régimes de fonctionnement (variations de K).

La solution du système symétrique est en effet

$$(3)\qquad Z + P'_0 W^2 = \lambda + C e^{-\frac{Z}{\lambda}};$$

C, constante d'intégration ;

λ, $Lf/2gP'_0F = F_c Z_0/F$.

La relation entre maxima et minima est dans ce cas une expression transcendante. Par une construction graphique appropriée, on peut écrire la relation algébrique approchée suivante entre les x (Z minima) et les y (Z maxima) :

$$(4)\qquad x + y(1 + \lambda^{-1} y) = 0.$$

Dans ce cas particulier, le réservoir et la cheminée forment un système de

vases communicants, par l'intermédiaire de la galerie d'amenée. Il y a auto-entretien des oscillations stables, bien que la perte de charge P'_0 intervienne.

Lorsque le système travaille avec une puissance donnée K, les oscillations sont amorties, à la condition expresse que $F > F_C$ section critique (ou de Thoma). On peut effectuer une étude de cet amortissement, et donner une nouvelle relation approchée, mais cette fois générale, liant les x et les y. On trouve, tous calculs faits, l'expression

$$(x + Z_s)\, e^{\frac{\pi}{\sqrt{2}}\Phi\left(1+\frac{\Phi^2}{2}\right)} + Z_0^{-1}(y + Z_s)^2 + y + Z_s = 0, \tag{5}$$

$$\Phi = \frac{F - F_C}{\sqrt{FF_C}}\sqrt{\frac{Z_S}{Z_0}} \quad \text{et} \quad Z_S = \frac{P'_0 K^2}{f^2 Z_0^2},$$

où

$1 + (\Phi^2/2)$, terme correctif.

En possession d'une telle information, il est aisé de résoudre un certain nombre de problèmes importants concernant les cheminées d'équilibre. L'un des plus usités est le suivant :

PROBLÈME. — *Étant donnée une position d'équilibre* A *correspondant à une puissance* K_A, *le système passe à une nouvelle position d'équilibre* B *correspondant à une puissance* K_B, *supérieure ou inférieure. Quelle est la cote du premier minimum ou maximum, correspondant à la manœuvre la plus sévère ?*

On trouve la relation suivante :

$$x + Z_0^{-1}\mu^2 + \mu e^{\frac{\pi}{2\sqrt{2}}\Phi\left(1+\frac{\Phi^2}{2}\right)} + Z_S = 0, \tag{6}$$

où

$$\mu = \sqrt{\frac{Lf}{gF}}\,|W_A - W_B|.$$

Remarque. — Les relations trouvées sont exactes dans le cas des faibles amplitudes. Elles sont approchées par défaut et correspondent à des manœuvres théoriques essentiellement discontinues, donc très sévères. Il n'en est jamais ainsi dans la réalité, de sorte que leur validité n'est que plus grande.

Enfin, un tel procédé d'étude permet d'entrevoir une possibilité de réalisation d'un oscillateur hydraulique à relaxation basé sur le principe des cheminées d'équilibre.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) L. SIDERIADES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1884.

(2) T. VOGEL, *Ann. Télécom.*, 6, 1951, p. 182.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Mesure des constantes élastiques du fluorure de lithium jusqu'à 750° C.* Note (*) de Mlle **Christiane Susse**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les mesures ont été effectuées par une méthode de résonance décrite en détail dans une publication précédente ([1]).

Bien que le point de fusion du fluorure de lithium se situe au voisinage de 870° C, nous avons préféré ne pas dépasser 750° C en raison des déformations plastiques, qui apparaissent au-dessus de cette température et qui risquaient de rendre les échantillons inutilisables pour des travaux ultérieurs. La parfaite reproductibilité des résultats et l'absence d'accroissement notable de l'amortissement des vibrations à 750° C, nous ont confirmé qu'aucune déformation plastique ne se produit dans le domaine de température étudié.

Les échantillons nous ont été fournis par le Laboratoire National d'Essais du Conservatoire des Arts et Métiers, sous la forme d'éprouvettes cylindriques.

Le fluorure de lithium appartient au système cubique et possède donc trois constantes élastiques indépendantes. Deux d'entre elles s'obtiennent directement :

a. s_{44} à partir des vibrations de torsion d'une éprouvette A orientée suivant un axe (100) du cristal par la formule

$$s_{44} = \frac{h^2}{4 l^2 f^2 \rho},$$

où h est le rang de l'harmonique, l et ρ la longueur et la densité de l'éprouvette et f la fréquence de résonance observée;

b. s_{11} à partir des vibrations longitudinales de la même éprouvette A par la formule

$$s_{11} = \frac{h^2}{4 l^2 f^2 \rho \left(1 + \dfrac{h^2 \pi^2 \sigma^2 r^2}{4 l^2}\right)},$$

où r est le rayon de l'éprouvette et σ le coefficient de Poisson c'est-à-dire ici : $\sigma = - s_{12}/s_{11}$;

c. enfin l'observation des vibrations de torsion d'une éprouvette B, orientée suivant un axe (110) du cristal permet de connaître la quantité $[(s_{11} + s_{44}/2) - s_{12}]$ et par conséquent, la troisième constante élastique s_{12}.

En fait, le risque de détérioration de l'éprouvette A au cours de la première expérience nous avait amenés à nous procurer par prudence une éprouvette supplémentaire C de même orientation que A. La détérioration ne s'étant pas produite, nous avons pu comparer les résultats obtenus pour s_{44} à partir de A et B, résultats qui se trouvent parfaitement concordants.

La densité moyenne des éprouvettes est $\rho = 2,630$ g/cm³. Les mesures de

fréquence ont été corrigées pour tenir compte de la dilatation thermique des éprouvettes en utilisant les résultats de Eucken et Dannöhl ([2]) qui donnent pour valeur du coefficient de dilatation linéaire vrai à t °C la quantité

$$\alpha = 0,0_4\,3\,317 + 0,0_7\,3\,075\,t + 0,0_{10}\,2\,399\,t^2.$$

Les résultats sont groupés dans le tableau I et représentés graphiquement sur la figure 1. La précision sur les valeurs de s_{11} et s_{44} est de $1,2.10^{-3}$ et sur s_{12} de 2.10^{-2} seulement à cause de la manière indirecte dont cette constante est obtenue :

TABLEAU I.

t (°C).	s_{11} (cm²/dyne) $\times 10^{-13}$.	s_{44} (cm²/dyne) $\times 10^{-13}$.	s_{12} (cm²/dyne) $\times 10^{-13}$.
20	11,69	15,79	−3,15
100	12,70	16,22	−3,50
200	14,16	16,79	−3,99
300	15,88	17,41	−4,50
400	17,94	18,04	−5,07
500	20,43	18,73	−5,64
600	23,50	19,44	−6,17
700	27,28	20,21	−6,66
750	29,50	20,61	−6,88

Une comparaison de nos résultats avec ceux des auteurs précédents à 20° C est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II.

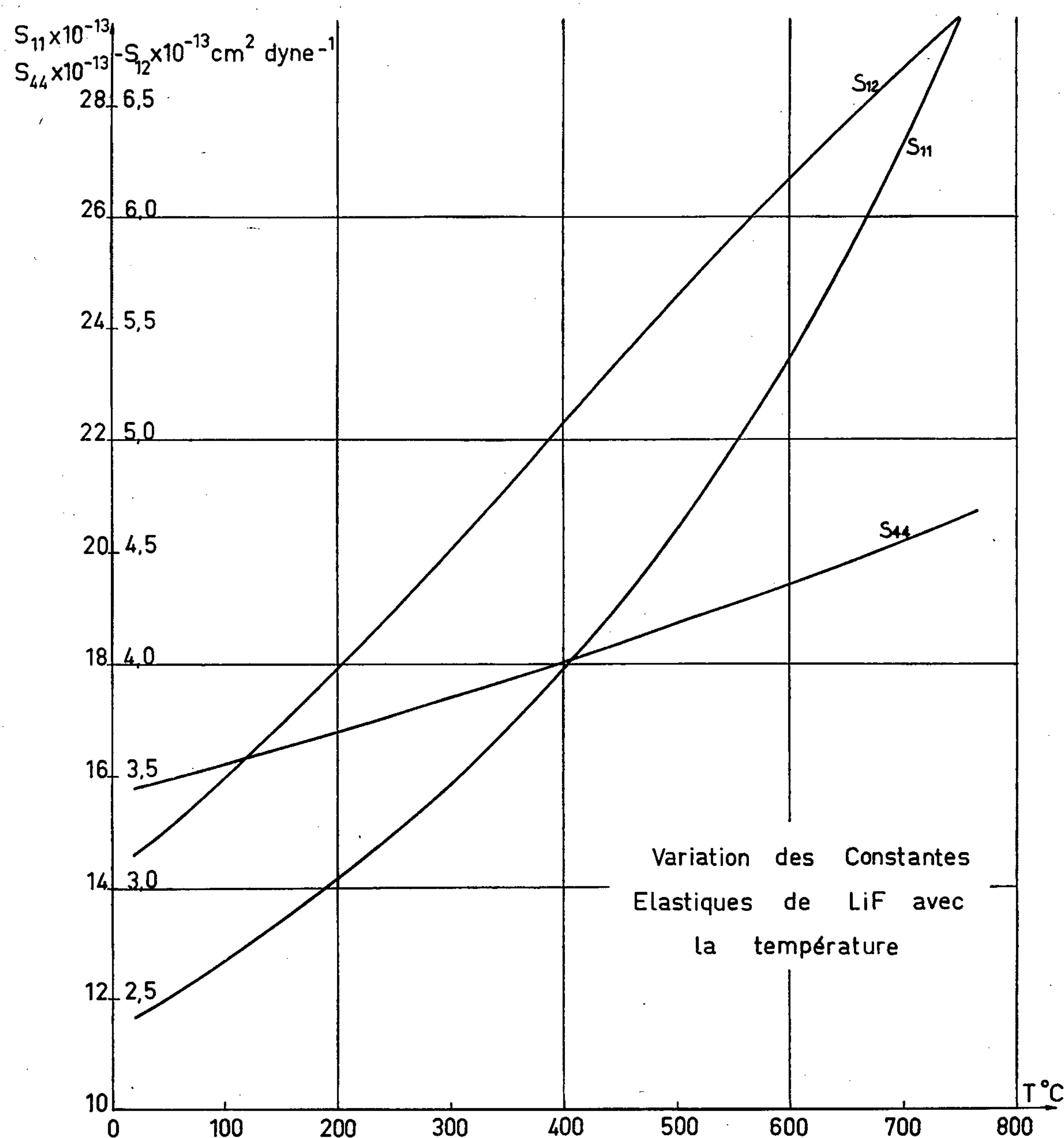
Méthode...	Résonance.	Optique.	Interférométrique.	Impulsions.	
s_{ij}.........	Susse.	Bergmann.	Rao.	Huntington.	Huntington x.
s_{44}	15,79 ± 0,02	15,9 ± 0,2	18,4 ± 0,4	18,0 ± 0,1	15,7 ± 0,1
s_{12}	−3,15 ± 0,06	−2,9 ± 0,2	−3,0 ± 0,2	−3,98 ± 0,03	−3,47 ± 0,03
s_{11}	11,69 ± 0,01	10,6 ± 0,1	10,7 ± 0,1	13,57 ± 0,06	11,84 ± 0,06

Tous ces auteurs ont mesuré directement les constantes c_{11} et c_{44} et indirectement c_{12}. Le calcul des s_{ij} à partir des c_{ij} n'introduit cependant d'erreur supplémentaire importante que dans le cas de s_{12}. La précision sur s_{44} est en effet la même que sur c_{44} (car $s_{44} = 1/c_{44}$) et la précision sur s_{11} est supérieure à sa valeur minimum sur les c_{ij}.

Les résultats de Bergman ([3]) ont été publiés sans indication de précision et nous avons dû supposer que celle-ci était à peu près celle des mesures de Jona ([4]) sur le sel de Seignette obtenues par la même méthode. Il est cependant possible qu'elle lui soit inférieure, ce qui expliquerait l'écart de 1 % qui existe entre sa valeur de s_{11} et la nôtre.

Les résultats de Rao sont en accord avec les nôtres excepté pour s_{44}. Sa valeur de c_{44}, différente de celle de tous les autres auteurs, semble donc erronée.

Les mesures de Huntington sont les plus précises. Malheureusement, l'auteur lui-même reconnaît qu'elles ne concordent pas entre elles avec la précision qu'il donne dans ses résultats et qui varie de 1 à 6 °/₀₀. Il attribue ces écarts qui atteignent 3 % à une source d'erreur systématique inconnue. De plus, sa valeur de la densité qu'il tire du *Handbook of Chemistry and Physics* est infé-



rieure à la nôtre de près de 15 %. Cet écart expliquerait en partie les différences systématiques qui existent entre ses résultats et les nôtres ainsi qu'on peut le voir dans la dernière colonne du tableau II où nous avons multiplié les résultats par le rapport des densités. Étant donné l'incertitude sur la véritable précision des mesures de Huntington, il semble hasardeux de donner une signification aux écarts qui subsistent entre ses valeurs corrigées, et les nôtres en particulier pour s_{12}.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) Sussé, *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 910.

(2) EUCKEN, DANNOHL, *Z. Elecktr.*, 40, 1934, p. 814.
(3) SCHAEFFET, BERGMAN, *Der Ultraschall*, 40, 1954, p. 589.
(4) JONA, *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 795.
(5) RAO, *Curr. Sc. Ind.*, 18, 1949, p. 336.
(6) HUNTINGTON, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 321.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le calcul de modèles d'atmosphère en équilibre radiatif (cas non-gris).* Note (*) de MM. **MAX KROOK** et **JEAN CLAUDE PECKER**, transmise par M. André Danjon.

1. Il est bien connu que l'obtention de modèles d'atmosphère en équilibre radiatif est un problème difficile. De nombreuses méthodes ont été proposées, peu ont été appliquées. Le critère choisi a toujours été la constance du flux; mais il a été souvent remarqué que, si c'est un critère de qualité irremplaçable, c'est peut-être aussi un critère mauvais, peu sensible en définitive au choix du modèle. C'est pourquoi il faut avoir une *excellente* constance du flux, si l'on veut un modèle *à peu près bon*. Jusqu'ici, on a considéré une constance de 1 % comme satisfaisante, mais il semble qu'une méthode correcte devrait donner mieux, disons 10^{-4}. Ceci pose le problème de la rapidité de la convergence de la méthode. Or une des méthodes le plus souvent préconisées, la méthode de Strömgren (1) est *très lentement convergente*. Nous allons montrer dans cette Note comment on peut rendre cette méthode plus convergente. La méthode obtenue, particulièrement adaptée pour les machines électroniques, est actuellement en cours d'essai.

2. La raison essentielle de la lenteur de convergence de la méthode de Strömgren, c'est que, nulle part dans le processus itératif (sauf dans la solution de première approximation) n'est introduite la valeur exacte F du flux constant; la valeur du flux calculé $\mathcal{F}(\tau)$ change d'une étape de l'itération à la suivante. Nous essayerons ici de modifier cette méthode, de façon à « accrocher » chaque approximation successive du modèle à cette valeur F, réduisant ainsi l'importance relative des termes de l'équation de constance du flux sur lesquels porte l'itération.

3. L'équation de transfert peut s'écrire, en lumière monochromatique

$$(1)\qquad \mu\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = I_\nu - B_\nu \qquad \text{ou} \qquad \mu\frac{dI_\nu}{d\bar{\tau}} = \eta_\nu[I_\nu - B_\nu].$$

Si l'on définit

$$\eta_\nu = \frac{\varkappa_\nu}{\bar{\varkappa}}.$$

Multiplions (1) par (1/2) $d\mu$ et intégrons entre -1 et $+1$; avec les relations

bien connues de définition des grandeurs $\bar{I}_\nu$ et $\bar{I}$; $\mathcal{F}_\nu$ et $\mathcal{F}$; K_ν et K, il vient

$$\frac{1}{4}\frac{d\mathcal{F}_\nu}{d\bar{\tau}} = \eta_\nu[\bar{I}_\nu - B_\nu]. \tag{2}$$

La condition de constance du flux $\mathcal{F}$ est donc, comme il est bien connu :

$$\int_0^\infty \eta_\nu[\bar{I}_\nu - B_\nu]\,d\nu = 0.$$

Si $\bar{x}$ est défini convenablement (moyenne-Planck), il vient :

$$\boxed{\underbrace{\int_0^\infty \eta_\nu \bar{I}_\nu\,d\nu}_{\alpha} = \underbrace{B = \frac{\sigma}{\pi}T^4}_{\beta}.} \tag{3}$$

Cette équation est l'équation fondamentale du procédé Strömgren de Λ-itération. Dans ce procédé, α est calculé avec le modèle obtenu à l'étape d'ordre *n*, et β fournit alors le modèle de l'étape d'ordre $n+1$. Nous allons modifier l'équation d'itération de façon à utiliser, dans le calcul de β, la vraie valeur F du flux (celle qui correspond à l'itération d'ordre infini).

Multiplions l'équation (1) par $(1/2)\,\mu\,d\mu$ et intégrons de -1 à $+1$, il vient :

$$\frac{dK_\nu}{d\bar{\tau}} = \eta_\nu\frac{\mathcal{F}_\nu}{4}.$$

Intégrons sur la fréquence :

$$\frac{dK}{d\bar{\tau}} = \frac{1}{4}\int_0^\infty \eta_\nu\mathcal{F}_\nu\,d\nu = \frac{1}{4}\eta_1\mathcal{F}.$$

Introduisons la quantité $\eta_0 = (1/\bar{I})\int_0^\infty \eta_\nu\bar{I}_\nu\,d\nu$.

L'équation (3) devient

$$B = \frac{\sigma}{\pi}T^4 = \eta_0\bar{I} = \eta_0\frac{\bar{I}}{K}K = \eta_0\frac{\bar{I}}{K}\left[\frac{1}{4}\int_0^{\bar{\tau}}\eta_1\mathcal{F}\,d\bar{\tau} + K(\bar{\tau}=0)\right].$$

Écrivons-la de la façon suivante

$$\frac{B}{F} = \frac{1}{4}\left[\eta_0\int_0^{\bar{\tau}}\eta_1\frac{\mathcal{F}}{F}\,d\bar{\tau}\right]\frac{\bar{I}}{K} + \eta_0\frac{\bar{I}}{K}\,\frac{K(\bar{\tau}=0)}{F}. \tag{4}$$

La nouvelle méthode consiste à écrire

$$\boxed{\frac{B}{F} = \frac{1}{4}\left[\eta_0\int_0^{\bar{\tau}}\eta_1\,d\bar{\tau}\right]\frac{\bar{I}}{K} + \eta_0\frac{\bar{I}}{K}\,\frac{K(\bar{\tau}=0)}{F}.} \tag{5}$$

On peut remarquer que cette formule permet d'obtenir la solution du cas gris, ce que la méthode classique de Strömgren ne permettait pas. En effet,

dans ce cas

$$\eta_0 = \eta_1 = 1,$$

$$\frac{B}{F} = \frac{1}{4}\frac{\bar{I}}{K}\tau + \frac{\bar{I}}{K}\frac{K(\tau = 0)}{F}.$$

L'approximation d'Eddington donne $\bar{I} = 3K = F/2$:

$$B = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{3}{2}\tau\right)F$$

approximation bien connue.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) *Voir*, par exemple J.-C. PECKER, *Ann. Astr.*, 13, 1950, p. 294.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la conductivité thermique des alliages désordonnés et isolants.* Note (*) de **M. Jean Tavernier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les mesures de Berman-Foster-Ziman ([1]), Yoffé ([2]) montrent que la conductivité thermique varie avec la température comme $T^{-\alpha}$ où α est voisin de 1 et même inférieur à 1 pour les alliages désordonnés.

Si l'on définit un paramètre ε par

$$\varepsilon = \sum_i p_i\left(\frac{1}{M_i} - \left\langle\frac{1}{M_i}\right\rangle\right)^2,$$

où p_i est la probabilité de présence des atomes de masse M_i, les résultats de A. M. Toxen ([3]) montrent que la conductivité thermique varie comme $\varepsilon^{-\beta}$ où $1/3 < \beta < 3/4$.

La variation correcte de la conductivité thermique K en fonction de ε et de T ne peut pas résulter de la théorie de Peierls qui ne fait pas intervenir ε, ni de la théorie des fluctuations de masses, qui sans tenir compte des termes anharmoniques du potentiel, conduit à une conductivité indépendante de la température et proportionnelle à ε^{-1}.

Nous proposons donc de combiner les deux processus envisagés.

Nous supposerons que les interactions entre les phonons par les processus N conduisent à considérer les phonons comme un mélange statistique en équilibre et pouvant se déplacer avec une certaine vitesse d'ensemble, et que les processus U peuvent être négligés, car ils ne font intervenir que les phonons de haute énergie, lesquels sont fortement affectés par les fluctuations de masse.

Donc si l'on cherche la distribution la plus probable correspondant à l'équilibre statistique entre les phonons et telle que

$$\sum k_z n(\bar{k}) = K, \tag{1}$$

$\bar{k}$ étant le vecteur d'onde des phonons, on écrit la fonction de partition de l'ensemble qu'on détermine explicitement par une méthode de col et l'on en déduit que

$$n(\bar{k}) = \frac{1}{\exp \mu[\varepsilon(\bar{k}) + \alpha k_z] - 1},$$

où $\mu = 1/k_B T$, k_B est la constante de Boltzmann, α un paramètre déterminé par la condition (1) et $\varepsilon(\bar{k})$ l'énergie des phonons $\bar{k}$.

Si l'on impose un gradient de température au cristal suivant la direction Oz, la densité des phonons étant plus élevée à l'extrémité chaude qu'à l'extrémité froide, il existera une composante K de la quantité du mouvement dirigée suivant Oz et qui tendra à augmenter dans le temps.

On montre alors que, au premier ordre en α :

$$\frac{dK}{dt} = -\frac{C_v}{3} V \frac{dT}{dz},$$

où C_v est la chaleur spécifique à volume constant par unité de volume et V le volume du cristal.

D'autre part, toujours au premier ordre en α l'effet des collisions dues aux fluctuations de masses conduit à

$$\left(\frac{dk}{dt}\right)_{\text{coll}} = -\frac{1}{2\pi^2} \frac{V_0 \varepsilon}{\hbar} \frac{V}{(\hbar \mu v)^8} \alpha F^8 \frac{\theta}{T}$$

où

$$F_n(x) = \int_0^x \frac{u^n e^u}{(e^u - 1)^2} du \qquad \text{et} \qquad \theta' = \frac{\hbar k'_m}{k_B},$$

k'_m étant la valeur du nombre d'ondes jusqu'auquel les processus N sont suffisamment importants pour maintenir l'équilibre statistique.

Les deux expressions ainsi obtenues pour dK/dt conduisent à

$$\alpha = \frac{\pi}{V_0 \varepsilon} k_B \left(\frac{\hbar v}{k_B T}\right)^5 \frac{F_4\left(\frac{\theta'}{T}\right)}{F_8\left(\frac{\theta'}{T}\right)} \frac{dT}{dz},$$

où v est la vitesse du son et V_0 le volume occupé par un atome.

Toujours au premier ordre en α on calcule que la conductivité thermique est

$$K = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar v^2}{V_0 \varepsilon} \frac{1}{T} \frac{\left[F_4\left(\frac{\theta'}{T}\right)\right]^2}{F_8\left(\frac{\theta'}{T}\right)}.$$

Remarquons que :

— à haute température ($\theta'/T < 3/2$) :

$$K = \frac{7}{18\pi} \frac{\hbar v^2}{V_0 \varepsilon} \frac{1}{\theta'} \propto \frac{1}{k'_m \varepsilon};$$

— à basse température ($\theta'/T > 12$ ou 13) :

$$K \propto \frac{1}{T\varepsilon}.$$

On peut alors remarquer que cette formule est exactement celle qu'on obtient si l'on utilise les résultats de Ziman ([4]) avec $\theta' = \theta =$ température de Debye.

Mais nous savons que cette formule ne donne pas la variation voulue pour $K(T, \varepsilon)$ ([5]) si $\theta' = \theta$.

Cette discordance est due au fait que dans ce cas on suppose les termes anharmoniques prédominants dans toute la première zone de Brillouin.

Mais pratiquement l'équilibre statistique entre les phonons ne sera assuré par les processus N que pour les phonons de faible nombre d'onde jusqu'à une certaine valeur k'_m déterminée par une équation de la forme

$$k'^{a}_{m} T \propto \varepsilon k'^{4}_{m}$$

si $k^{a}T$ représente la variation de la probabilité de transition des phonons $\bar{k}$ due aux processus N. Par suite

$$k'_m \propto \varepsilon^{\frac{1}{a-4}}\, T^{\frac{1}{4-a}}.$$

Suivant les résultats de C. Herring ([6]), ([7]) et pour les structures cubiques à haute température

— pour les phonons longitudinaux : ($a = 2$)

$$k'_m \propto \varepsilon^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \qquad K_l \propto \varepsilon^{-\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}};$$

— pour les phonons transversaux : ($a = 1$)

$$k'_m \propto \varepsilon^{-\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{3}} \qquad \text{et} \qquad K_t \propto \varepsilon^{-\frac{1}{3}} T^{-\frac{1}{3}}.$$

La conductivité thermique d'un cristal sera une somme de K_l et K_t lesquels sont proportionnels à v_l^2 et v_t^2, ce qui, suivant l'anisotropie du cristal aura pour conséquence de conduire à une loi $K \propto \varepsilon^{-\beta} T^{-\alpha}$ ou $1/3 < \alpha$ et $\beta < 1/2$.

Nous voyons donc que le modèle proposé permet de faire une analyse dimensionnelle de la conductivité thermique, qui est en bon accord avec l'expérience.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) BERMAN, FOSTER et ZIMAN, *Proc. Roy. Soc.*, **237**, 1956, p. 344.
([2]) YOFFÉ, *Thermoelectric Cooling*, 1958.
([3]) A. M. TOXEN, *Phys. Rev.*, **110**, 1958, p. 585.
([4]) J. M. ZIMAN, *Can. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 1256.
([5]) J. TAVERNIER, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 290.
([6]) C. HERRING, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 954.
([7]) C. HERRING, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 1163.

SPECTROSCOPIE. — *Position des fréquences* C—H *gauches des furannes substitués entre* 700 *et* 850 cm^{-1}. Note (*) de MM. **Marcel Fetizon** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

L'enregistrement des spectres d'absorption infrarouges de dérivés furanniques a permis de préciser les variations des fréquences C—H gauches présentes dans la région s'étendant de 700 à 850 cm^{-1}; il en résulte des possibilités d'identification pour des isomères de position.

Pour les dérivés benzéniques, la région spectrale 690-900 cm^{-1} est fréquemment utilisée pour préciser les positions des substituants car les fréquences

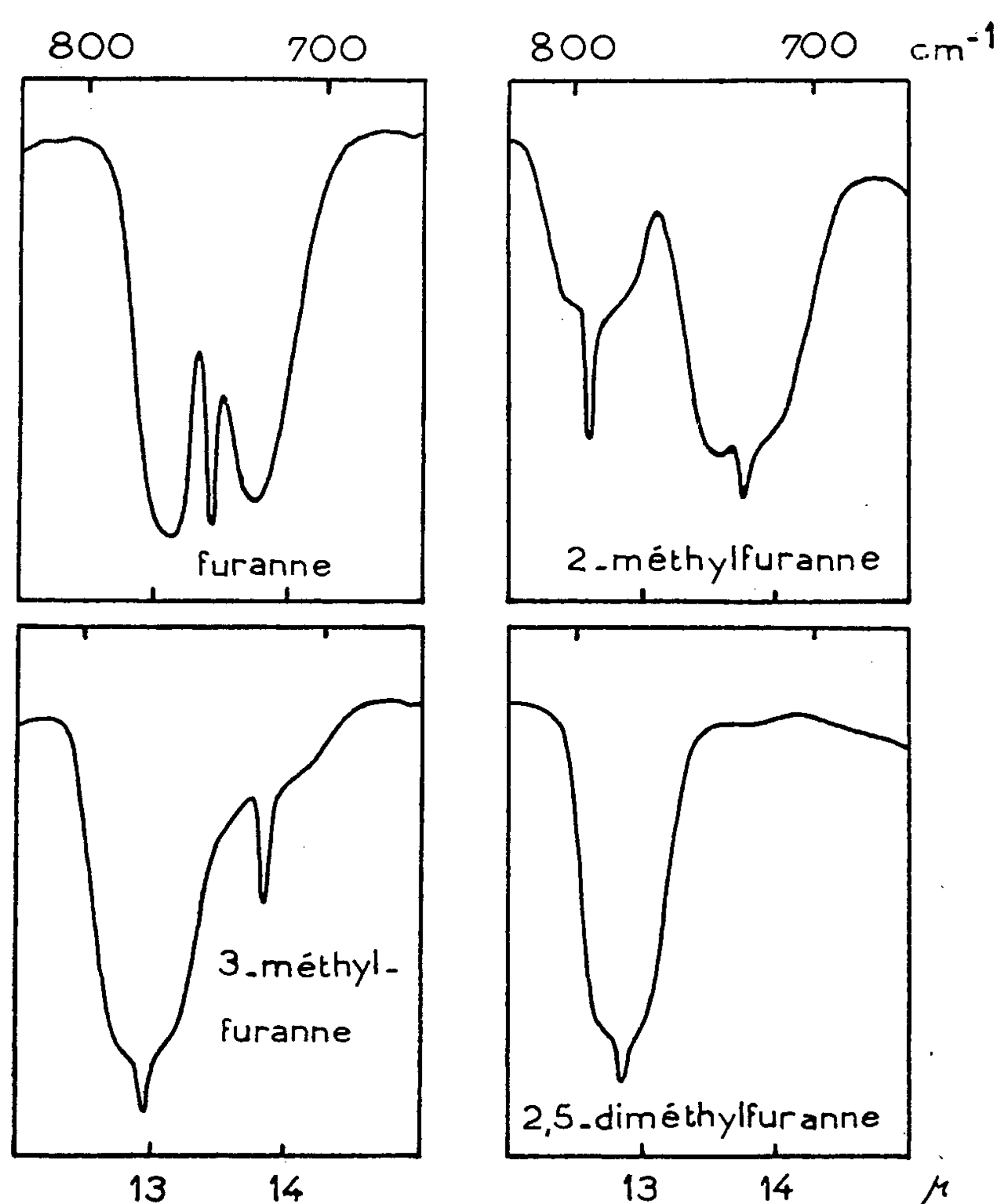


Fig. 1.

C—H gauches de ce domaine dépendent de la répartition des atomes d'hydrogène fixés au noyau ([1]). Des corrélations comparables sont à prévoir pour d'autres composés cycliques et nous avons étudié, à ce point de vue, 33 dérivés du furanne, surtout monosubstitués en 2 ou disubstitués en 2,5.

Quelques mesures effectuées sur des vapeurs (cf. *fig.* 1) ont permis de suivre tout d'abord les modifications de la bande centrée sur 744 cm^{-1} pour le furanne. Il s'agit là d'une fréquence attribuable d'après son contour au mode

de vibration *a* (cf. *fig.* 2) [2], [3]. Le furanne se comportant approximativement comme un rotateur symétrique, les vibrations associées à une variation du moment électrique perpendiculaire au plan de la molécule donnent lieu à une bande présentant trois maxima régulièrement espacés sur 36 cm^{-1}, ce qui est bien la structure typique autour de 744 cm^{-1}. Une disparition progressive de ce contour particulier est à prévoir pour les dérivés substitués avec l'allongement des chaînes latérales. De plus, pour les monosubstitués, un dédoublement de cette bande est à envisager, la symétrie passant de C_{2v} à C_s en assimilant le

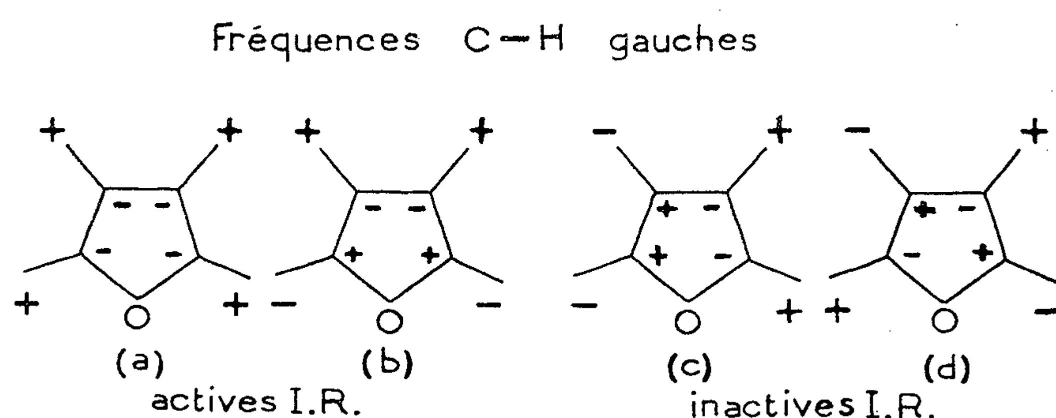


Fig. 2.

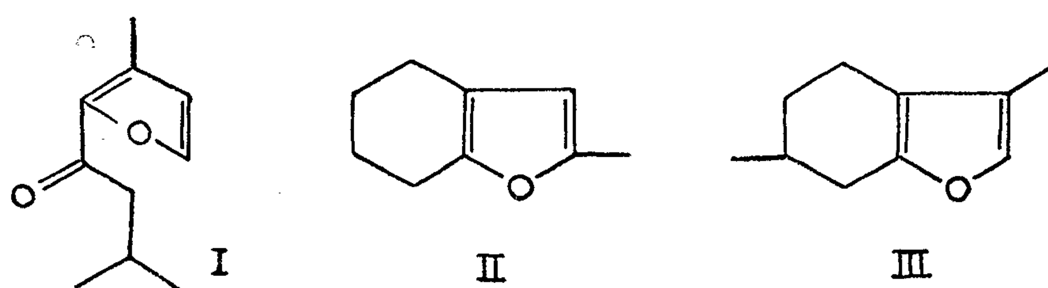


Fig. 3.

substituant à une masse unique; les deux nouvelles vibrations actives résultent de la combinaison des modes primitifs (*a*) et (*c*), ce dernier semblant devoir être identifié pour le furanne avec la fréquence Raman à 837 cm^{-1}. D'une manière plus générale, le nombre de fréquences C—H gauches à prévoir en absorption (région 700-900 cm^{-1}) sera

Types des composés.	Nombre de bandes.
Tétrasubstitués	0
Furanne-disubstitués 2,5 et 3,4; trisubstitués	1
Monosubstitués-disubstitués 2,3 et 2,4	2

Les spectres enregistrés à l'état de vapeur (*fig.* 1) sont conformes à ces prévisions : avec des substitutions méthyle, les contours restent voisins de celui de la bande du furanne, ce qui permet l'identification. Il est ensuite assez facile de suivre les positions de ces bandes sur la plupart des composés furanniques, soit en résumé :

1° *Dérivés monosubstitués en* 2. — On note la présence constante de deux bandes fortes, entre 727 et 766 cm^{-1} et entre 793 et 853 cm^{-1}. Ces déduc-

tions sont faites à partir des spectres de douze composés de substituants $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-(CH_2)_2-CH_3$, $-(CH_2)_3-CH_3$, $-C\equiv N$, $-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-C_2H_5$, $-CH_2-NH-CH_3$, $-COOH$, $-CH=CH-COOH$, $-CH=CH-CO-NH_2$. La fréquence la plus élevée est toujours la moins intense.

2° *Dérivés monosubstitués en* 3. — Nous n'avons, ici, qu'un seul enregistrement (3-méthylfuranne) : maxima d'absorption à 727 et 777 cm^{-1} (liquide). Par ailleurs, Quilico et al. ([4]) ont publié quatre spectres monosubstitués en 3 pour lesquels on constate des bandes voisines.

3° *Dérivés disubstitués en* 2,5. — Une seule bande vraiment forte, à maximum variant entre 776 et 806 cm^{-1}, doit être signalée ici d'après les spectres de neuf composés : diméthyl-, méthyléthyl-, diéthyl-, méthylpropyl-, méthylbutyl-, dipropyl-, méthylisopropyl-, méthylacétyl- et éthylacétylfuranne. Les deux cétones conduisent aux valeurs les plus élevées de la fréquence.

4° *Dérivés disubstitués en* 3,4. — Nous n'avons disposé que du furanne 3,4 dicarboxylate de méthyle, pour lequel il existe une bande forte à 760 cm^{-1}.

5° *Dérivés disubstitués en* 2,3 — Les mesures ont porté sur quatre composés. Tandis qu'on constate bien la présence de deux bandes pour le méthyl-3 furoate d'éthyle (777 et 808 cm^{-1}) et pour la cétone elsholtzique I (740 et 771 cm^{-1}), une seule bande large subsiste dans le cas du méthyl-2-acétyl-3-furanne (772 cm^{-1}) et de l'acide méthyl-3 furoïque (780 cm^{-1}).

6. *Dérivés disubstitués en* 2,4. — Seul le spectre du diméthyl-2,4 furanne a été enregistré, pour lequel on trouve deux bandes fortes à 742 et 796 cm^{-1}, mais il convient de remarquer une troisième bande assez forte à 715 cm^{-1}, si bien que les attributions pour les deux fréquences C—H prévisibles ne sont pas parfaitement sûres.

7. *Dérivés trisubstitués* 2,3,5. — Les mesures ont porté sur quatre composés : diméthyl-2,5 éthyl-3 furanne, diméthyl-2,5 acétyl-3 furanne, diméthyl-2,5 propionyl-3 furanne, et le corps II. Il existe toujours une bande forte dont le maximum se situe de 792 à 799 cm^{-1}, mais on observe, en outre, quelques bandes de moindre intensité dans la région 700-850 cm^{-1}.

8. *Dérivés trisubstitués* 2,3,4. — Seul a été étudié le menthofuranne III ([5]), pour lequel la bande intense prévisible est nettement plus basse que pour les trisubstitués en 2,3,5 (734 cm^{-1}). La région 700-850 cm^{-1} comporte encore diverses autres bandes d'intensité plus faible.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) L. J. Bellamy, *The Infra-red spectra of complex molecules*, p. 54.

([2]) H. W. Thompson et R. B. Temple, *Trans. Farad. Soc.*, 41, 1945, p. 27.

([3]) J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 415.

([4]) A. Quilico et al., *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 177 et 186.

([5]) H. Fritel et M. Fetizon, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 481.

(*École Polytechnique et Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Interprétation de la courbe de distribution de fréquence, par nombre de branches, des étoiles produites par le rayonnement cosmique dans des émulsions nucléaires.* Note (*) de Mlles **Jacqueline Lory, Christiane Lefort** et Mme **Simone Desprez-Rebaud**, transmise par M. Eugène Darmois.

Étude systématique des étoiles produites dans des émulsions nucléaires par un faisceau de protons de 2,2 BeV. Composition des résultats avec ceux connus pour retrouver, à partir du spectre d'énergie des protons primaires, la distribution de fréquence, par nombre de branches, des étoiles produites par le rayonnement cosmique dans la strastosphère.

D'après l'étude des étoiles produites par le rayonnement cosmique enregistrées, soit à altitude de montagne (1), (2), (3), soit dans la haute atmosphère (4), (5), on sait que : la distribution intégrale de la fréquence des étoiles par nombre de branches portée semi-logarithmiquement est bien représentée par deux lignes droites qui se coupent à un nombre de branches de 7-8 environ. L'existence de cette cassure a été expliquée par la composition de l'émulsion, les étoiles à grand nombre de branches étant produites uniquement par les éléments lourds de l'émulsion (Br, Ag), et les petites étoiles à la fois par les éléments lourds et les éléments légers (C, N, O). Les étoiles à deux branches ne sont pas considérées.

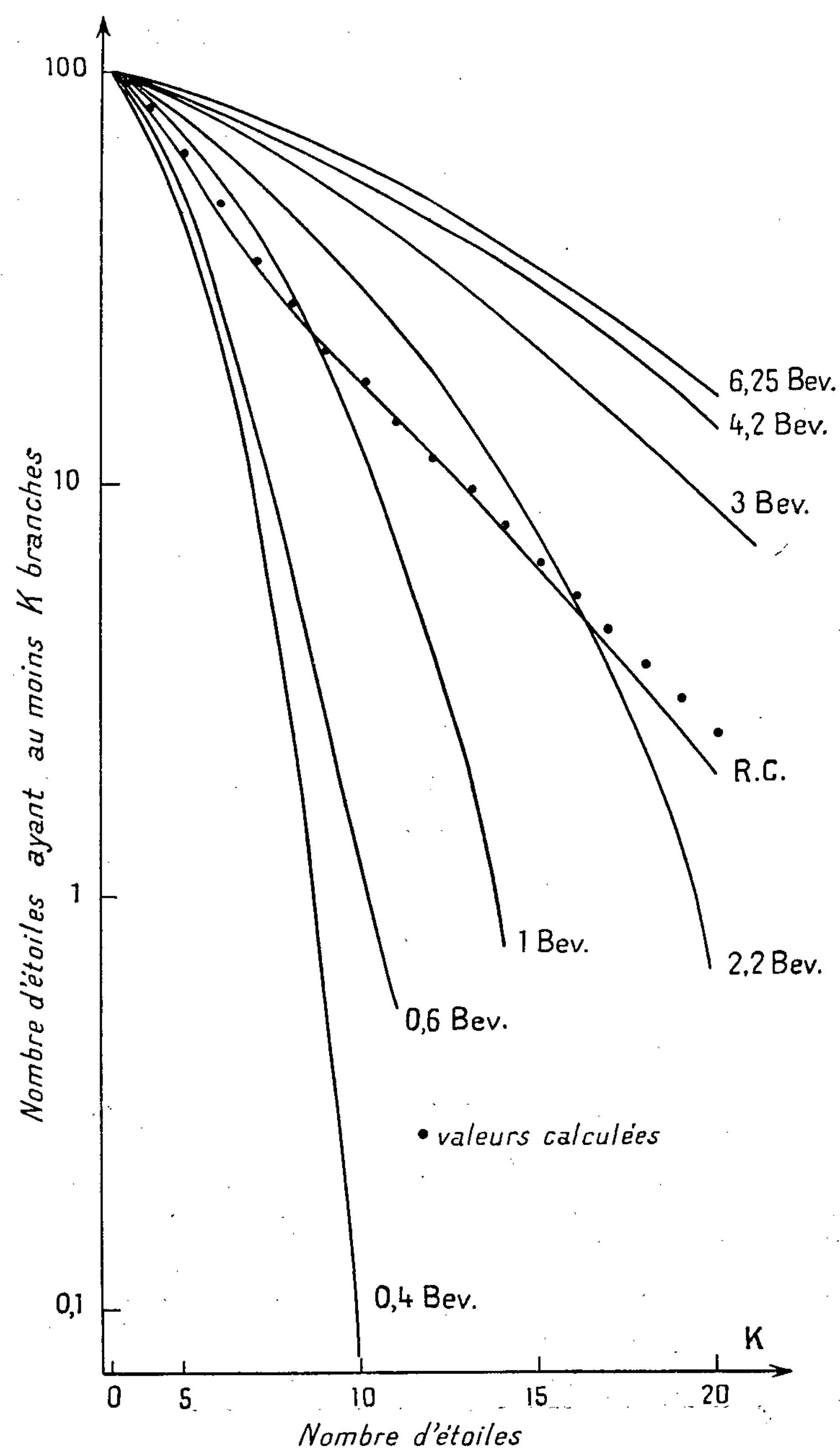
Mais de récentes études similaires, faites au moyen d'émulsions exposées à des protons ayant des énergies bien définies : 400, 600 et 1000 MeV (6), 3 BeV (7), 4,2 et 6,25 BeV (8) montrent que cette cassure n'existe pas dans le cas d'étoiles produites par un faisceau monocinétique de particules. Afin de compléter les travaux précédents, nous avons étudié, de manière systématique, les étoiles produites dans des émulsions nucléaires exposées à Berkeley, à un faisceau de protons de 2,2 BeV. Nos résultats portent sur 310 étoiles ayant au moins trois branches d'ionisation supérieure à 1,5 fois le minimum d'ionisation (*voir* tableau).

Nombre :																		
de branches.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
d'étoiles....	22	35	46	34	33	24	16	22	20	13	12	6	8	9	4	4	0	3

La courbe intégrale de la fréquence des étoiles par nombre de branches portée semi-logarithmiquement se place bien entre celles obtenues pour des protons de 1 et de 3 BeV. La cassure n'existe donc pas dans le cas des étoiles produites par un faisceau monocinétique de particules.

Nous avons composé l'ensemble des résultats obtenus avec des faisceaux de protons monocinétiques, à partir du spectre d'énergie des protons primaires (5), la composante d'énergie supérieure à 6 BeV étant peu importante. Les résultats sont donnés (*fig.* 1) et comparés aux données de

Camerini ([5]). Les courbes représentent les résultats expérimentaux et les points les valeurs ainsi calculées. L'accord est assez satisfaisant, sauf dans le domaine des étoiles à grand nombre de branches où les statistiques sont pauvres.



Il est donc tout à fait probable que la cassure que présentent les courbes de fréquence des étoiles produites par le rayonnement cosmique, en fonction du nombre de branches est due à la présence de composantes d'énergies très différentes allant pratiquement de 100 MeV à 10 BeV, dans le spectre primaire cosmique ainsi que dans les cascades nucléoniques.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) E. P. George et A. C. Jason, *Proc. Phys. Soc.*, Londres, A, 62, 1949, p. 243; A, 64, 1951, p. 175.

([2]) Nora Page, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 250.

(3) M. MORAND, L. WINAND et C. BEETS, *Bull. Soc. Roy. Sc.*, nos 9-10, 1954, p. 269.
(4) M. BIRNBAUM, M. M. SHAPIRO, B. STELLER et F. W. O'DELL, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 86.
(5) U. CAMERINI, J. H. DAVIES, P. H. FOWLER, C. FRANZINETTI, W. H. LOCK, H. MUIRHEAD, D. H. PERKINS et G. YEKUTELI, *Phil. Mag.*, 62, 1951, p. 1241.
(6) W. O. LOCK et P. V. MARCH, *Proc. Roy. Soc.*, A, 230, 1955, p. 222.
(7) J. LANNUTTI, G. GOLDHABER et S. J. GOLDSACK, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 258.
(8) M. MORAND, Y. BAUDINET-ROBINET et L. WINAND, Communication privée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par spectrophotométrie des constantes de formation de certains acides aminés avec le nickel.* Note de Mlle **SIMONNE PELLETIER**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de Moore et Anderson est utilisée pour déterminer les constantes de formation des complexes du système Ni^{++}-sérine qui sont $\log K'_1 = 4,43$ $\log K'_2 = 8,78$ ($t = 25°$ $\mu \simeq 4M$). Cette méthode est appliquée également au système Ni^{++}-valine, on obtient $\log K'_1 = 4,67$ ($t = 25°$ $\mu \simeq 4M$).

La méthode de Moore et Anderson (1) consiste à ajouter des quantités progressives d'agent complexant à une quantité constante d'un sel du métal susceptible de former des complexes. De la mesure de la densité optique de ces mélanges on peut déduire la formule et les constantes de ces complexes.

Soient a la concentration en molécules-grammes par litre d'une solution de $Ni(NO_3)_2$, faite dans KNO_3 c, $c \gg a$ et b celle variable de valine ou de sérine (solution faite également dans KNO_3 c). La gamme des mélanges réalisés est ainsi à la même force ionique. On ajuste le pH à la valeur désirée avec quelques gouttes d'acide ou de base.

On a, dans le cas de la formation d'un seul complexe :

$$Ni^{++} + nR^- \rightleftharpoons NiR_n^{2-n},$$
$$a = (Ni^{++}) + (NiR_n^{2-n}),$$
$$b = (R^-) + (R^{\pm}) + n(NiR_n^{2-n}),$$
$$\frac{(NiR_n^{2-n})}{(Ni^{++})(R^-)^n} = K'_n;$$

R^- schématise l'ion négatif de l'acide aminé et les quantités entre parenthèses représentent les concentrations.

Si l'on désigne par Δ_0 et ε_0 la densité optique et le coefficient d'extinction moléculaire de $Ni(NO_3)_2$, par Δ la densité optique du mélange $Ni(NO_3)_2$, acide aminé et par ε_n le coefficient d'extinction moléculaire du complexe NiR_n, on a, l'acide aminé seul n'absorbant pas dans la région du spectre étudiée :

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_n - \varepsilon_0)(NiR_n^{2-n}),$$

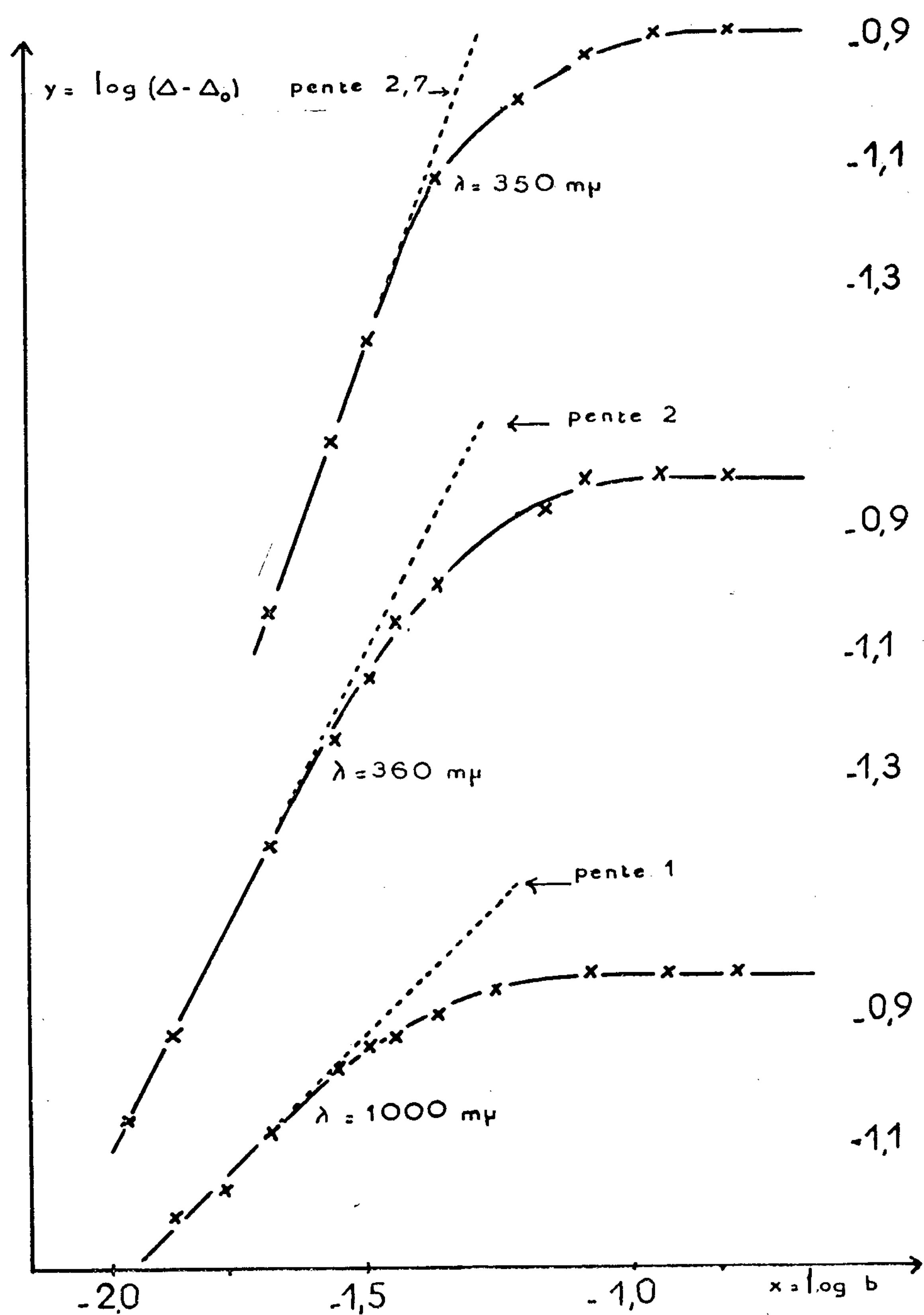
posons

$$y = \log(\Delta - \Delta_0) \quad \text{et} \quad x = \log b,$$

en début de titrage on montre que $dy/dx = n$, indice du complexe et que y se met sous la forme

$$y = \log \frac{K'_n a(\varepsilon_n - \varepsilon_0)}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K'_A}\right)^n} + nx = y_0 + nx,$$

K'_A représente la constante de dissociation du groupe $-NH_3^+$ de la valine à la



force ionique μ; en fin de titrage il n'y a pratiquement plus de nickel libre et $(NiR_n) \simeq a$, la fonction y devient alors égale à une constante y_1 :

$$y_1 = \log a(\varepsilon_n - \varepsilon_0),$$

on peut alors calculer K'_n :

$$\log K'_n = y_0 - y_1 + n \log\left(1 + \frac{[H^+]}{K'_A}\right).$$

S'il y a plusieurs complexes en présence, par exemple trois, la fonction y prend une forme plus compliquée :

$$y = \log[(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\mathrm{NiR_1}) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(\mathrm{NiR_2}) + (\varepsilon_3 - \varepsilon_0)(\mathrm{NiR_3})],$$

mais si pour une longueur d'onde donnée, deux des trois quantités $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$, $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ et $(\varepsilon_3 - \varepsilon_0)$ sont voisines de zéro, on est ramené à l'étude d'un seul complexe avec possibilité de déterminer sa constante.

Cette méthode a été appliquée aux complexes du système Ni^{++}-sérine. La figure 1 met en évidence la formation des complexes Ni(sérine), $\mathrm{Ni(sérine)_2}$ et la tendance à la formation de $\mathrm{Ni(sérine)_3}$.

Les valeurs correspondantes des constantes sont à 20° pour une force ionique $\mu \simeq 4\mathrm{M}$:

$$\log K'_1 = 4{,}43, \qquad \log K'_2 = 8{,}78.$$

La même méthode appliquée au système Ni^{++}-valine n'a mis en évidence, à pH 6,3, que la formation d'un seul complexe Ni(valine) dont la constante est :

$$\log K'_1 = 4{,}67 \text{ à } 20°, \qquad \mu \simeq 4\mathrm{M}.$$

(1) R. L. Moore et R. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 167.

ÉLECTROCHIMIE. — *Notions sur l'activité complexe.*

Note (*) de M. **Florent Heitz**, présentée par M. Eugène Darmois.

Soit l'équilibre à température et pression constantes



$$(1) \qquad M_pA_n \rightleftharpoons pM^+ + nA^-$$

représentant, pour un électrolyte M_pA_n quelconque, partiellement dissocié en solution, l'équilibre entre deux états : l'état dit dissocié représenté par les ions M^+ de valence n et A^- de valence p, p et n étant quelconques, et l'état non dissocié représenté par les molécules de l'électrolyte non encore dissociées et en équilibre avec les ions M^+ et A^- à la température et pression envisagées. Pour simplifier, les molécules de l'électrolyte en phase vapeur seront supposées en quantité négligeable (cas des solutions diluées ou à faible température).

Si l'indice i caractérise l'état dissocié et l'indice j l'état non dissocié, les potentiels chimiques μ_i et μ_j des deux ensembles de molécules en équilibre sont égaux. D'autre part, à pression et température constantes, la loi de Duhem-Margules peut s'écrire pour cet électrolyte :

$$n_i d\mu_i + n_j d\mu_j = 0$$

ou n_i et n_j représentent les concentrations par centimètre cube de solution en molécules dissociées et non dissociées de M_pA_n, si l'on appelle molécule

dissociée de M_pA_n l'ensemble des p ions M^+ et des n ions A^- provenant de la dissociation d'une molécule de M_pA_n. L'équilibre (1) est donc régi par le système différentiel (I)

$$\text{(I)} \qquad \mu_i = \mu_j, \qquad n_i d\mu_i + n_j d\mu_j = 0.$$

Soit d'autre part C le nombre total, par unité de volume, de molécules de l'électrolyte M_pA_n à l'état dissocié ou non dissocié.

Soit c_i et c_j les concentrations des états dissocié i et non dissocié j exprimées par exemple en nombre de molécules pour la même unité de volume.

Quelles que soient la température, la pression ou la nature de l'électrolyte ou du solvant, il est toujours possible de trouver une fonction α telle que :

$$\frac{c_j}{c_i} = \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

où α est un angle défini à $k\pi$ près et variant entre zéro et $\pi/2$.

Comme les molécules dissociées ou non, proviennent toutes des C molécules de M_pA_n, $C = c_i + c_j$ d'où $c_i = C\cos^2\alpha$ et $c_j = C\sin^2\alpha$.

En introduisant avec G. N. Lewis la notion d'activité à partir du potentiel chimique sous la forme $\mu = \mu_0 + RT\,\mathrm{Log}\,a$, le système différentiel (I) permet d'exprimer si l'on sait le résoudre, l'une des activités a_i ou a_j en fonction de l'autre et de α.

Soit l'activité des molécules dissociées représentée par une fonction quelconque de la concentration des ions de la solution, c'est-à-dire de la concentration des molécules dissociées c_i : $a_i = f(c_i)$.

Avec les notations employées, c_i étant fonction de C et de α on pourra toujours représenter cette fonction inconnue $f(c_i)$ par son développement en série de Fourier sous la forme

$$a_i = \sum_{k=1}^{k=n} b_k \cos k\alpha,$$

car le problème ne change pas si α est changé en $2\pi \pm \alpha$.

En remarquant que le système différentiel (I) ne change pas si l'on permute à la fois les indices i et j et α en $(\pi/2) - \alpha$ il vient pour l'activité a_j :

$$a_j = \sum_{k=1}^{k=n} b_k \cos k\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right).$$

On peut alors définir une activité complexe $\vec{a}$ correspondant à l'ensemble des molécules dissociées ou non de l'électrolyte M_pA_n sous la forme

$$\vec{a} = \sum_{k=1}^{k=n} b_k e^{ik\alpha}.$$

A sa partie réelle correspond l'activité a_i des molécules dissociées et à sa partie imaginaire, l'activité a_j des molécules non dissociées de M_pA_n. On définit aussi un coefficient d'activité complexe $\vec{f}$ rapport de l'activité complexe $\vec{a}$ de l'électrolyte à la concentration totale C des molécules à l'état dissocié ou non de cet électrolyte.

Nous traiterons maintenant un cas plus simple. Supposons que la série de Fourier représentant a_i puisse se réduire à son premier terme, ceci est d'ailleurs valable tant que la solution n'est pas trop concentrée. L'expression de l'activité des molécules dissociées peut alors s'écrire $a_i = C \cos\omega$ et l'activité des molécules non dissociées $a_j = c \sin\omega$.

L'activité complexe étant donnée par $\vec{a} = Ce^{i\omega}$, le coefficient d'activité complexe $\vec{f} = e^{i\omega}$ est alors un nombre complexe de module 1 et d'argument ω, angle défini à $2k\pi$ près et appelé angle d'activité.

L'activité complexe $\vec{a}$ ayant pour partie réelle l'activité des molécules dissociées et pour module de sa partie imaginaire l'activité des molécules non dissociées, peut être définie comme un nombre complexe de module C, concentration totale de l'électrolyte et d'argument ω, angle d'activité.

L'activité complexe et l'angle d'activité ω possèdent des propriétés particulières qui permettent de simplifier l'étude des électrolytes et d'étendre aux électrolytes forts ou faibles, concentrées ou non, ces propriétés.

Tous les calculs relatifs aux activités peuvent être traités en remplaçant les activités habituelles par les activités complexes ainsi définies. Il suffit, en fin de calcul, de séparer la partie réelle pour retrouver ce qui se rapporte à l'état dissocié, la partie imaginaire se rapportant à l'état non dissocié.

Le cas étudié ici est le cas d'un seul électrolyte en solution. On peut généraliser la définition en considérant une solution contenant un nombre quelconque d'électrolytes. On appellera état dissocié l'ensemble de tous les ions du système, y compris ceux formés par le solvant, et état non dissocié l'ensemble de toutes les molécules non dissociées du système, y compris celle du solvant, et l'on considère que la solution forme un système en équilibre entre les deux états. Les coefficients d'activité spécifique étant toujours considérés comme le rapport de l'activité à l'ensemble des molécules du système dissociées ou non (solvant compris).

Si la solution est très diluée et si le solvant est peu dissocié on peut considérer le nombre de molécules du solvant constant et n'envisager que les molécules des électrolytes présents dans le système.

(*) Séance du 28 juillet 1958.

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des α-aminoaldéhydes.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean-Michel Saveant**, transmise par M. Paul Pascal.

Les aminoaldéhydes aliphatiques à chaîne normale et à fonction amine tertiaire présentent un potentiel de demi-vague voisin de 1,6 V/E. C. S. L'intensité limite n'est mesurable qu'au-dessus de pH 7, monte rapidement vers un maximum, puis décroît lentement. La ramification en α entraîne des différences sensibles.

Les caractéristiques polarographiques de la fonction aldéhyde sont sensiblement modifiées par une substitution en α. Un groupe hydroxyle ramène le potentiel de demi-vague de — 1,8 V/E. C. S. vers — 1,6 V ([1]). Dans les dérivés halogénés, l'effet est masqué par la réduction préalable de l'halogène ([2]). Dans les α-aminoaldéhydes, obtenus à partir de ces derniers ([3]), on doit attendre des potentiels favorables analogues à ceux des hydroxyaldéhydes.

Quatre aminoaldéhydes linéaires ont été étudiés. L'allure générale des observations est la même (tableau I). Comme pour les autres aldéhydes, aucune vague n'est observable en milieu aqueux acide à 25°. Aux pH compris entre 7 et 8, il apparaît une vague, dont l'intensité augmente très rapidement, passe par un maximum et décroît ensuite lentement. La vague a été observable jusque vers le pH 9,5 pour les dérivés diéthylaminés et nettement au-delà lorsque la base est cyclique (pyrrolidine, pipéridine). L'intensité limite I_L est assez mal définie, surtout aux bornes de l'intervalle observable de pH. On n'obtient pas un palier, mais une droite inclinée positivement sur l'axe des potentiels. C'est l'intersection de cette droite avec la tangente d'inflexion qui nous a servi pour exprimer les résultats.

		I_L.						α.	$-E_{\frac{1}{2}}$.	
Ald.	amine. pH...	7,80.	7,91.	8,65.	9,38.	9,88.	11,59.	minimum.	7,80.	9,38.
C_3	Et_2NH.....	2,44	2,70	2,64	2,54	–	–	2,58	1,54	1,62
C_4	Pipéridine..	4,35	5,17	4,76	4,59	4,28	3,94	1,78	1,54	1,60
C_7	Et_2NH.....	4,55	5,20	3,94	3,77	–	–	1,94	1,56	1,60
C_7	Pyrrolidine.	4,76	5,34	4,51	4,27	4,10	3,69	1,96	1,45	1,51
iC_4	Et_2NH.....	2,73	3,16	4,09	4,58	4,77	3,61	2,15	1,29	1,42

Vagues polarographiques des α-aminoaldéhydes; $t = 25°$; $h = 60$ cm; milieu aqueux, tampons borate Li; I_L en microampères par millimolécule par litre; α, coefficient thermique de L_L en pour-cent par degré.

Les valeurs de $E_{1/2}$ sont assez voisines de celles relatives aux hydroxyaldéhydes. Elles sont constantes entre les pH 7,8 et 8,8, puis montent, en valeur absolue, linéairement avec le pH de près de 100 mV par unité de pH.

A 0°, l'allure est identique. Les valeurs de $E_{1/2}$ sont les mêmes, I_L diminue. Le coefficient thermique α est très proche de 2 %/° à certaines valeurs du pH, permettant d'envisager une réduction directe. En réalité, α passe par un minimum en fonction du pH et atteint des valeurs de l'ordre de 3 à 7 aux limites du domaine de pH exploré. On est donc obligé d'attribuer aux vagues de réduction un caractère cinétique, mais avec des vitesses de réaction assez grandes, pouvant l'emporter sur les vitesses de réduction.

L'influence de la hauteur h de la colonne de mercure est tout à fait anormale. La variation de $I_L = f(h)$ n'est pas, comme on l'attendrait, égale ou inférieure à celle que donnerait une vague de diffusion. L'intensité augmente avec h bien plus fortement que ne l'exige la loi en $\sqrt{h}$.

L'aldéhyde diéthylaminoisobutyrique, dont la fonction amine est fixée sur un carbone tertiaire, se comporte de façon un peu différente. La valeur de $-E_{1/2}$ est abaissée d'environ 0,25 V. Ainsi la vague de réduction est moins masquée par la montée de sel de fond aux faibles pH, et elle devient observable dès pH 4. L'intensité I_L, toujours faible en milieu acide, passe par un minimum vers pH 5,5 avant la forte montée entre 7 et 9. Le maximum se trouve reculé au pH 10.

Une nouvelle particularité se présente aux pH > 10. Il apparaît une deuxième vague, d'intensité plus faible, avec une valeur voisine de $E_{1/2} = -1,9$ V. Dans les aldéhydes linéaires, une pareille vague, si elle existait, serait confondue avec la première.

Quand on emploie comme solvant le mélange eau-dioxanne à 50 %, l'allure de la courbe $I = f(\text{pH})$ du dérivé isobutyrique, est ramenée sensiblement à celle que présentent dans l'eau les dérivés linéaires.

On peut interpréter une partie des faits observés en supposant un double équilibre chimique : hydratation du groupe aldéhyde, comme dans les aldéhydes hydroxylés et halogénés, et fixation de proton sur l'azote qui caractérise les aminoaldéhydes. Parmi les quatre formes ainsi définies, les hydrates ne sont pas réductibles. La déshydratation, nécessaire à la réduction, est catalysée par les ions H^+ et plus encore par OH^-. Dans la forme acide, la charge positive facilite la réduction. Un calcul de ces équilibres complexes est possible (4) par une généralisation de la théorie de Brdicka et Wiesner (5). Ce calcul permet de retrouver, dans leur allure générale, les résultats expérimentaux. Sa vérification précise est subordonnée à une connaissance des constantes de vitesse et d'équilibre. Seule est connue actuellement la valeur du pK des aminoaldéhydes, qui est proche de 7,2 (6). Une étude de l'hydratation est nécessaire.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) BIEBER et TRUMPLER, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 5.

([2]) KIRRMANN et FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 944.
([3]) KIRRMANN, MUTHS et RIEHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958 (sous presse).
([4]) SAVEANT, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1958.
([5]) BRDICKA et WIESNER, *Coll. Trav. Chim. Tchec.*, 12, 1947, p. 138.
([6]) KIRRMANN et DUHAMEL, mesures inédites.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation et chauffage simultanés d'échantillons minces métalliques à l'intérieur du microscope électronique.* Note (*) de M. **AUREL BERGHEZAN** et Mlle **ANGÉLINE FOURDEUX**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le chauffage et l'observation simultanés des échantillons minces métalliques ont pu être réalisés à l'intérieur d'un microscope électronique Philips. Quelques exemples sur les possibilités de cette méthode en sont donnés.

Ces dernières années, l'observation directe par transmission, au microscope électronique de feuilles métalliques très minces est devenue possible. Heidenreich ([1]), Castaing ([2]), Bollmann ([3]) et Hirsch et Whelan ([4]) ont montré les grands avantages de cette méthode. Récemment Saulnier ([5]) en a donné quelques nouvelles applications.

Nous avons appliqué cette technique à un certain nombre de problèmes différents tels que : restauration, croissance de grains, mouvement et arrangement de dislocations individuelles dans les cristaux métalliques, précipitation et enfin diffusion, en chauffant les échantillons amincis à l'intérieur même du microscope électronique. Cela nous a permis de suivre la cinétique de ces phénomènes par observation continue au cours du recuit.

Le chauffage a été réalisé en transformant le porte-échantillons original du microscope Philips. Un trou percé dans l'axe permet le passage d'un tube en stéatite destiné à recevoir quatre conducteurs, deux pour un thermocouple miniature et deux amenant le courant à un filament de tungstène qui constitue le four. Un chapeau métallique, terminé par une languette pourvue d'un trou dans lequel est placée la grille porte-objet, coiffe le filament. Dans sa paroi, une cavité profonde permet de loger la soudure fine du thermocouple très près de l'objet à examiner. Le chauffage se fait par conduction à travers le chapeau métallique. Des températures assez élevées ont pu être atteintes allant jusqu'à la température de fusion du cuivre. Un vide assez bon pour permettre un travail continu à 100 kV a pu être maintenu pendant le chauffage. Enfin, pour assurer l'écoulement des charges statiques, un fin conducteur relie l'extrémité du four, isolé par la stéatite, à la masse du microscope.

APPLICATIONS. — 1. *Étude de la restauration.* — L'observation par



Fig. 1.

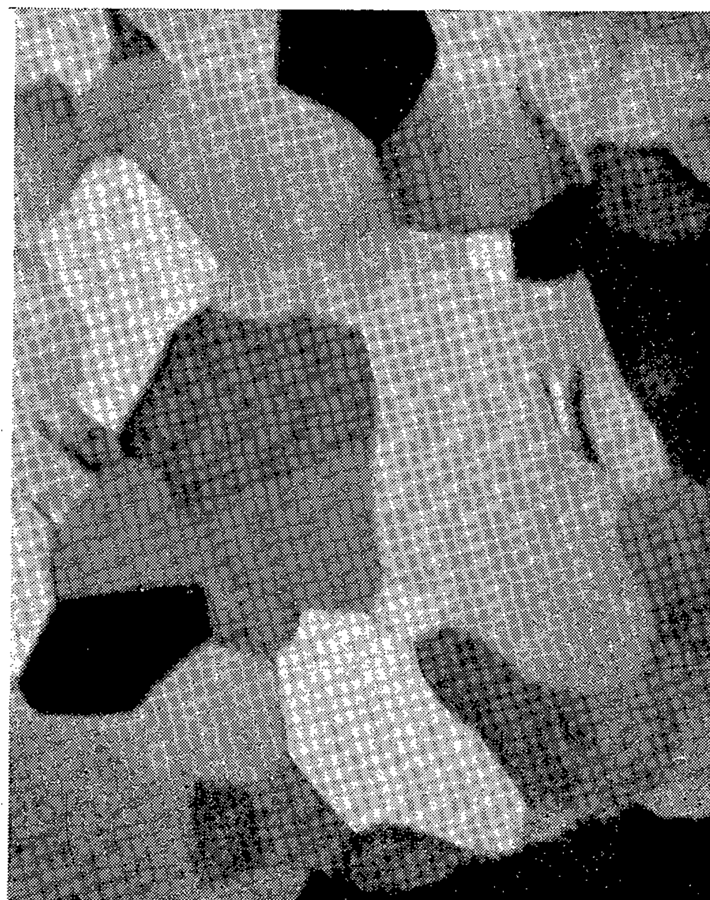


Fig. 2.

Fig. 1. — Sous-grains imparfaits dans l'aluminium déformé regardé par transmission au microscope électronique et maintenu plusieurs heures sous le faisceau des électrons. Dans plusieurs sous-grains et surtout aux sous-joints le réseau des dislocations est encore bien visible. (G × 5 800.)

Fig. 2. — Perfectionnement des sous-grains par chauffage à l'intérieur même du microscope. La même plage que la figure 1. (G × 5 800.)



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Précipitation dans une feuille mince d'AlCu 4 % provoqué par revenu à l'intérieur même du microscope électronique. (G × 5 800.)

Fig. 4. — Diffusion préférentielle le long des joints et sous-joints du cuivre dans l'aluminium lors du chauffage à l'intérieur du microscope. (G × 1 300.)

transmission de l'aluminium déformé montre l'existence d'une sous-structure aux sous-grains assez imparfaits. Pour la plupart les imperfections sont confinées aux sous-joints, et, à fort grossissement, elles apparaissent constituées d'une accumulation de dislocations individuelles arrangées en différents réseaux. Sous l'action seule du faisceau d'électrons ces dislocations peuvent se déplacer et leur mouvement est observé sur l'écran du microscope, et, même après de longues durées (plusieurs heures) de nombreuses dislocations restent encore *visibles* dans les sous-joints (*fig.* 1). Cependant, le chauffage de l'échantillon à l'aide du four décrit ci-dessus fait apparaître un gradient de température qui introduit des tensions supplémentaires et de nouvelles dislocations se mettent en mouvement. Le plus souvent elles traversent les sous-grains de part en part suivant une ou plusieurs directions, correspondant aux différents plans {111}. actifs. Parfois des dislocations de signes contraires partant des sous-joints opposés et empruntant les mêmes plans {111} se rencontrent à l'intérieur des sous-grains et s'annulent par le mécanisme déjà imaginé il y a quelques années par Burgers ([6]). Mais, l'annulation des dislocations de signes opposés se fait surtout entre sous-grains voisins : aux sous-joints. Il nous semble en outre, que l'aboutissement des dislocations dans un sous-joint aide le départ d'autres de même signe par répulsion dans un sous-grain voisin. De cette manière, des sous-grains assez parfaits peuvent être obtenus comme le montre la figure 2 représentant la même plage que la figure 1.

D'une façon générale, la taille des sous-grains change assez différemment. Pour certains d'entre eux leurs désorientations relatives se sont accentuées. Parfois il y a « fusion » de deux sous-grains voisins dans un seul d'orientation intermédiaire (à comparer sur les figures 1 et 2). Lorsque le degré de perfectionnement de la figure 2 a été atteint, il ne se produit plus de changement ([7]) visible jusqu'au voisinage de la température de fusion; la recristallisation commence et l'on ne voit plus qu'un ou deux grains.

2. *Précipitation.* — Une feuille amincie après trempe à l'eau d'un alliage Al-Cu 4 %, a été chauffé de la même façon. A froid, l'existence des grains et des sous-grains était invisible. Au cours du chauffage, des grains apparaissent et une précipitation abondante y est visible confinée surtout aux joints (*fig.* 3). La diffraction électronique a confirmé les observations décrites. Les premiers stades de la précipitation ou de pré-précipitation retiendront à l'avenir notre attention.

3. *Diffusion.* — Le chauffage d'échantillons d'aluminium amincis et placés sur grille en cuivre, provoque la diffusion du cuivre dans l'aluminium. Cette diffusion est facilement rendue visible au microscope grâce à la différence d'absorption aux électrons des deux métaux. La diffusion

démarre à proximité des grilles et se propage d'abord le long des joints et des sous-joints et ensuite dans tout le volume. En continuant le chauffage on s'aperçoit que les joints fondent bien avant le reste de la matrice grâce à cette diffusion préférentielle comme on le voit sur la figure 4.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) R. D. HEIDENREICH, *J. Appl. Physics*, 20, 1949, p. 993.

(2) R. CASTAING et P. LABORIE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1330.

(3) W. BOLLMANN, *Proc. Conf. Electron Microscopy*, Stockholm, 1956, p. 316.

(4) P. B. HIRSCH, R. W. HORNE et M. J. WHELAN, *Proc. Conf. Electron Microscopy*, Stockholm, 1956, p. 312; M. J. WHELAN, P. B. HIRSCH et W. BOLLMANN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 240, 1957, p. 524; M. J. WHELAN et P. B. HIRSCH, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 1303.

(5) A. SAULNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

(6) W. G. BURGERS, *Proc. Roy. Acad. Sc Amsterdam*, 50, 1947, p. 452.

(7) A. BERGHEZAN et J. HÉRENGUEL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1536; A. BERGHEZAN, *Métaux, Corrosion, Industries*, nos 359-360, p. 1.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Zones de distribution anormales, à basse température, des caractéristiques mécaniques en traction de l'acier extra-doux.* Note (*) de MM. **JOHN BARRY LEAN** et **JEAN PLATEAU**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence, par des essais de traction sur éprouvettes en acier extra-doux, lisses et entaillées, de zones de température, au voisinage de la transition de ductilité, où les caractéristiques mécaniques présentent une distribution anormale. L'étude de la rupture fragile, dans ces zones, montre que, même pour les modes de rupture les plus fragiles, la rupture est précédée par la formation de bandes de Piobert-Lüders.

Au cours d'essais sur la rupture fragile d'un acier extra-doux contenant 0,07 % de carbone, nous avons mis en évidence et étudié, pour les caractéristiques mécaniques en traction, des zones de distribution anormale qui sont associées avec l'apparition de la rupture fragile. Ces essais ont porté sur des éprouvettes lisses et sur des éprouvettes entaillées.

Essais sur éprouvettes lisses. — L'étude de la répartition statistique des caractéristiques mécaniques nous a révélé l'existence, immédiatement au-dessus de la température de transition de ductilité, d'une zone de température où la distribution des allongements et celle de la striction sont anormales, c'est-à-dire non gaussiennes. Sur la figure 1 sont portées les courbes des fréquences cumulées des allongements de rupture aux températures de — 183, — 192 et — 196° C, pour une vitesse d'allongement de $1,3.10^{-2}$ par seconde. Cette représentation montre l'existence, à ces trois températures, de deux modes de rupture distincts, la proportion d'éprouvettes rompues suivant chacun des deux modes variant avec la température. Pour le mode I, l'allongement de rupture est faible et la rupture survient au cours de la baisse de charge qui suit immédiatement la limite élastique

supérieure, tandis que pour le mode II, l'allongement est plus élevé, et la rupture survient vers la fin du palier de limite élastique.

A la température de — 183° C, certaines éprouvettes se rompent avec un allongement encore plus grand : les unes présentent une striction près de chaque extrémité de l'éprouvette, ce qui peut être dû à un mauvais usinage des congés de raccordement et doit être considéré comme anormal; les

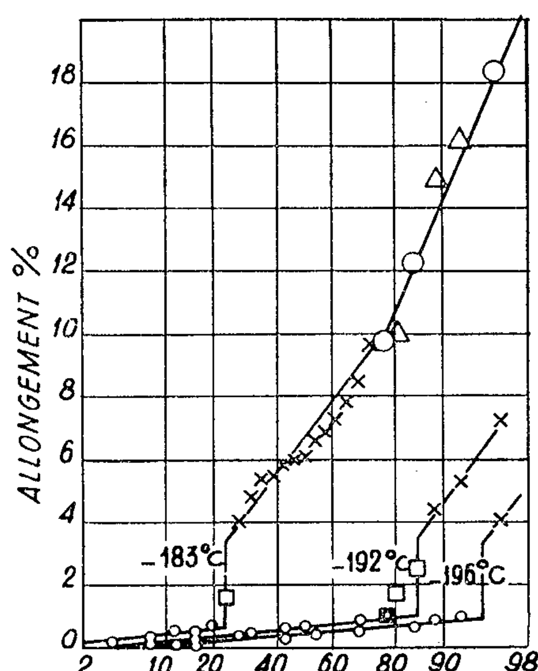


Fig. 1.

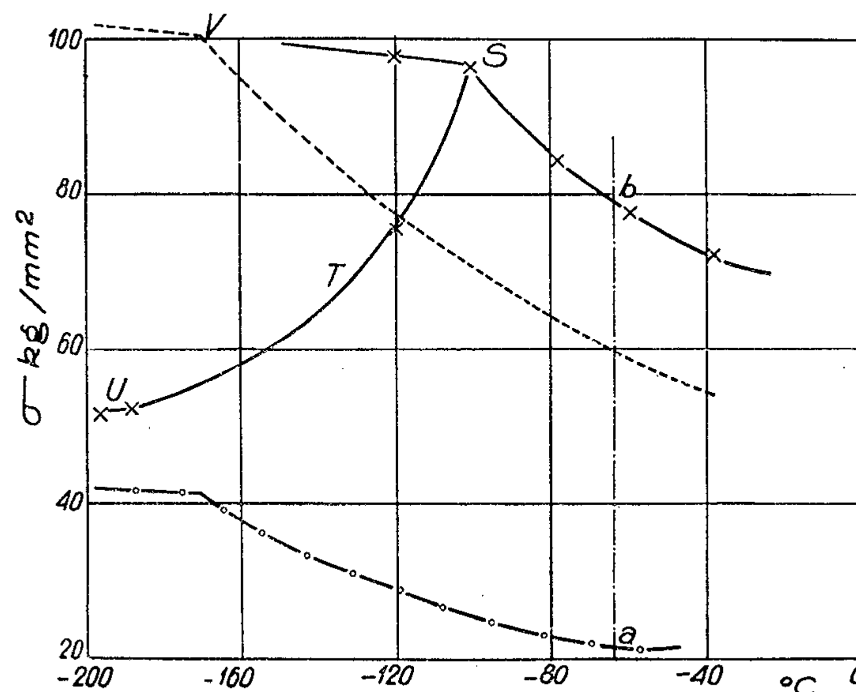


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes des fréquences cumulées des allongements de rupture relatifs aux éprouvettes lisses.
O mode I;
X mode II;
□ ruptures survenant au début du palier après un minimum de la courbe de traction (phénomène adiabatique);
△ éprouvettes présentant une double striction;
○ troisième mode de rupture, hypothétique.

Fig. 2. — Limite élastique ou charge de rupture, si celle-ci survient sans déformation apparente.
X——X éprouvettes entaillées;
------ éprouvettes lisses;
o——o courbe déduite de la précédente en divisant les ordonnées par le facteur de concentration de contrainte des éprouvettes entaillées.

autres se rompent après un maximum sur la courbe de traction, et pourraient correspondre à un troisième mode de rupture; cependant le nombre d'essais effectués est insuffisant pour qu'on puisse l'affirmer.

La bimodalité mise en évidence n'est pas due à une différence de mode de propagation de la rupture : en effet, pour les éprouvettes appartenant à l'un ou l'autre mode, le faciès de rupture est entièrement fragile. D'autre part, l'amorçage est, pour les deux modes, interne. Ce point a été établi indirectement, en vérifiant que l'état de surface (surface brute d'usinage, polie mécaniquement ou polie électrolytiquement) ne modifie pas la répartition des caractéristiques mécaniques dans la zone de bimodalité. Il a été en outre vérifié directement, en dressant au microscope électronique des cartes indiquant le sens de propagation de la rupture en chaque point, à partir de répliques d'un seul tenant, couvrant la totalité de la surface

de rupture des éprouvettes. La bimodalité ne peut pas être expliquée par des différences dans les valeurs de la contrainte la plus élevée supportée par les éprouvettes, c'est-à-dire de la limite élastique supérieure : il n'y a aucune relation entre l'allongement à la rupture et la limite élastique supérieure. L'analyse chimique des corps des éprouvettes qui se sont rompues selon chacun des deux modes a montré que seule diffère significativement la teneur en carbone, qui est de 0,063 % pour les éprouvettes ductiles et de 0,087 % pour les éprouvettes fragiles. Cependant cette différence ne peut suffire à expliquer entièrement la bimodalité observée : l'intervalle de température dans lequel s'étale la transition, soit 20° C, correspondrait en effet, d'après la littérature (1), à des teneurs en carbone échelonnées entre 0 et 0,14 %, ce qui ne peut être le cas.

Le mode de rupture I est supprimé, du moins dans la zone de température où la bimodalité se produit normalement, si les éprouvettes subissent à 20° C un allongement préalable, à la condition que cet allongement soit supérieur à l'allongement du palier : *c'est dire que les ruptures du mode* I *sont liées au développement dans l'éprouvette de bandes de Piobert-Lüders.*

Essais sur éprouvettes entaillées. — La mesure des caractéristiques mécaniques en fonction de la température, pour des éprouvettes entaillées, nous a montré (*fig.* 2) que la limite élastique apparente croît quand la température décroît jusqu'à une température de transition, en dessous de laquelle la rupture survient sans allongement repérable sur la courbe de traction. Les valeurs de la charge de rupture montrent alors une bimodalité nette : certaines éprouvettes présentent une charge de rupture faible (courbe STU) et la surface de rupture, normale à l'axe de l'éprouvette, est située à quelques dixièmes de millimètres du plan de base de l'entaille (mode I), tandis que sur d'autres éprouvettes la charge de rupture est plus élevée (courbe SV) et la surface de rupture coïncide avec le plan de base de l'entaille (mode II).

L'observation des zones de déformation plastique au moyen du réactif de Fry, dans des éprouvettes déformées au-dessus de la température de transition, nous a montré que les premières zones déformées apparaissent au point où la charge nominale est voisine du quotient de la limite élastique supérieure d'une éprouvette lisse par le coefficient de concentration relatif aux contraintes élastiques. Elles s'étendent à partir de là, en faisant à peu près un angle de 45° avec l'axe de l'éprouvette. Au point *b*, qui correspond à la limite élastique apparente, la section de base de l'entaille est entièrement déformée plastiquement.

La comparaison de ces résultats avec les observations faites en dessous de la température de transition montre que pour les éprouvettes du mode I, la rupture fragile survient au cours du développement des bandes de Piobert-Lüders, si bien que la surface de la rupture n'est pas confondue

avec le plan de base de l'entaille. Au contraire, pour le mode II, les éprouvettes se rompent après plastification totale de la section.

Conclusion. — Il y a donc correspondance entre les modes de rupture observés dans les éprouvettes entaillées et dans les éprouvettes lisses. Les ruptures du mode II surviennent dans une zone où la déformation plastique intéresse toute la section de l'éprouvette; les ruptures du mode I, qui sont *les plus fragiles, se produisent au cours du développement d'une bande de Piobert-Lüders et avant que celle-ci ait traversé toute l'éprouvette.*

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) J. A. Rinebolt et W. Harris, *Trans. A. S. M.*, 43, 1951, p. 1175.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique du système zirconium-hydrogène.* Note (*) de MM. **Lucien Espagno**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

La dilatométrie de haute sensibilité permet une détermination précise du diagramme zirconium-hydrogène, et notamment des caractéristiques de la transformation eutectoïde (position en température, étendue et réversibilité). Elle met en évidence une nouvelle transformation que nous avons actuellement à l'étude.

Le diagramme d'équilibre zirconium-hydrogène a été établi, à plusieurs reprises (1), (2), (3) et si les résultats sont, dans l'ensemble, cohérents, plusieurs points, notamment l'étendue de la réaction eutectoïde, sont restés douteux.

Jusqu'ici ce diagramme a été établi par voie thermodynamique en étudiant la variance du système zirconium-hydrogène : à l'aide d'un appareil dérivé de celui de Sieverts (4), les expérimentateurs établissent une relation entre les trois variables concentration c, température, θ, pression p. Une représentation graphique de la loi $f(c, \theta, p) = 0$, permet de mettre en évidence la séparation des domaines à une, deux et trois phases solides, correspondant à un système bivariant, monovariant ou invariant.

Nous avons estimé possible l'étude dilatométrique, qui jusqu'ici n'a pas été faite, du système zirconium-hydrogène, en mettant à profit l'allongement notable d'une éprouvette après chargement en hydrogène (5). Nous avons utilisé, dans ce but, un zirconium refondu à l'arc et deshafnié (Hf $< 0{,}02$ %) ayant pour titre 99,7 %.

Les expériences ont été exécutées dans un dilatomètre différentiel fonctionnant sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm Hg. Les gaz extraits peuvent être refoulés dans un dispositif de mesure de volume, pour suivre la déshydrogénation au cours du chauffage : on peut ainsi

vérifier que l'hydrogène extrait à haute température ($\theta < 850^\circ$) est égal, aux erreurs expérimentales près, au volume introduit au cours de l'hydrogénation.

La figure 1 rassemble quelques courbes dilatométriques d'échantillons à teneurs croissantes en hydrogène.

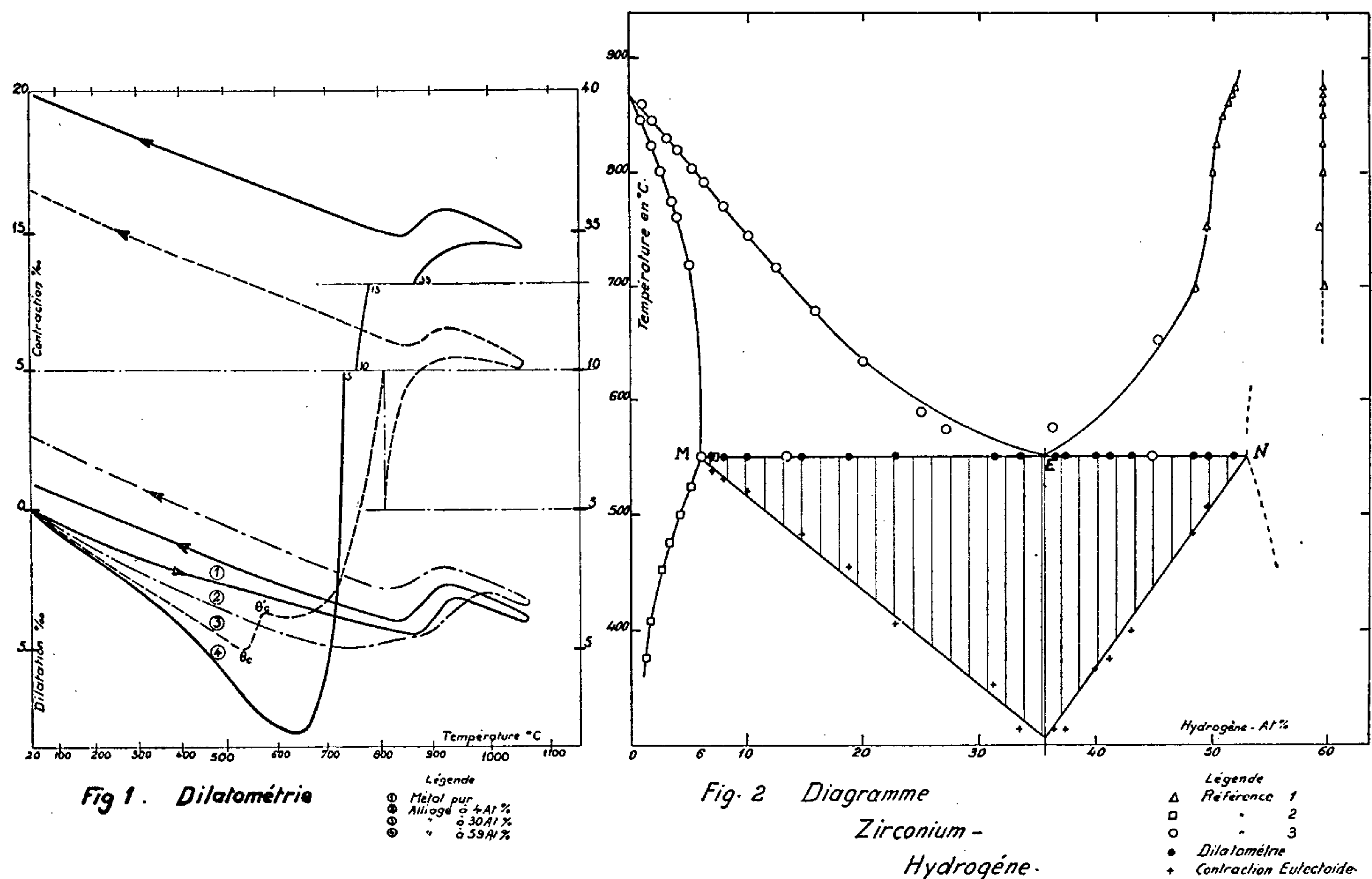


Fig 1. Dilatométrie

Les résultats obtenus montrent que :

a. Le coefficient de dilatation croît avec la température et la teneur en hydrogène. Sa valeur moyenne, entre 20 et 550°, double quand cette teneur passe de 0 à 52 at. %;

b. Toutes les courbes correspondant à des teneurs en hydrogène entre 6 et 53 at. % présentent un point singulier (contraction) situé à 550°;

c. Le départ de l'hydrogène se manifeste par une contraction importante qui débute entre 600 et 700°. Cette température s'abaisse quand la concentration en hydrogène augmente ou quand la pression résiduelle diminue. Au contraire, elle s'élève notablement quand, par accident d'ailleurs exceptionnel, l'échantillon initialement poli et brillanté par attaque fluorhydrique, a été légèrement oxydé ou nitruré.

La vitesse de déshydrogénation dépend avant tout de la température, elle double quand celle-ci augmente de 50° entre 600 et 800°.

La figure 2 rappelle les lignes générales du diagramme zirconium-hydrogène dans lequel notamment, l'étendue de la ligne eutectoïde MEN et, par suite, le tracé des courbes au voisinage des points M et N sont jusqu'ici restés incertains.

Nous avons étudié systématiquement l'amplitude de la contraction liée à la traversée de la ligne eutectoïde au cours du chauffage, amplitude que l'expérience confirme être linéaire en fonction de la teneur en hydrogène; le triangle hachuré donne :

$X_M = 5{,}75 \pm 0{,}1$ at. %, $X_E = 38 \pm 2$ at. %, $X_Z = 53 \pm 1$ at. %, $\theta_E = 550^\circ \pm 5^\circ$C.

Les résultats obtenus par voie thermodynamique sont (3) :

$X_M = 6$ at. %, $X_E = 32$ at. %, X_E non déterminé, $\theta_E = 547 \pm 2^\circ$C.

Par rayons X (6) :

$X_E = 42$ at. %, $\theta_E = 560^\circ \pm 10^\circ$C.

Pour rendre compte de l'écart de température sur θ_E, nous avons étudié la réversibilité de la transformation en fonction de la vitesse du cycle thermique, pour une concentration déterminée, voisine de X_E. Nous avons employé une tête dilatométrique différentielle très sensible (amplification : 600) et des vitesses v du cycle thermique constantes au chauffage et au refroidissement, et croissant en progression géométrique de 6 à 300°/h.

Les conclusions de cette étude, valables qualitativement sur l'étendue des teneurs entre 6 et 53 at. % sont, en désignant par θ_c, θ'_c, θ_r, θ'_r les températures de début et de fin de réaction, au chauffage et au refroidissement :

— θ_c est indépendante de la vitesse de chauffage;

— les intervalles de température entre θ_c et respectivement θ'_c, θ_r et θ'_r restent importants, même pour les cycles très lents : pour $v = 6^\circ$/h, les intervalles précédents sont de l'ordre de 10° C, mais ils diminuent régulièrement avec v dans la zone étudiée. On peut estimer que pour $v = 0$ la transformation est réversible.

Cette méthode de dilatométrie à haute sensibilité met également en évidence une transformation anormale que nous étudions en ce moment. Elle est caractérisée par un abaissement du coefficient de dilatation entre 250 et 350° au chauffage, qui conduit à une contraction résiduelle à la fin du cycle. L'amplitude du phénomène est sous la dépendance du temps qui s'écoule entre le dernier traitement thermique, après chargement en hydrogène, et l'essai dilatométrique ainsi que de la teneur en ce gaz.

En résumé, la méthode dilatométrique permet de préciser aisément la teneur en hydrogène de l'éprouvette, la température de la transformation eutectoïde et son amplitude, ce qui donne la possibilité de préciser l'étendue du palier correspondant.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) K. Edwards, P. Levesque et D. Cubicciotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1307.

([2]) A. GULBRANSEN et F. ANDREW, *Trans. A. I. M. E.*, **203**, 1955, p. 134.
([3]) C. ELLS et A. MC QUILLAN, *J. Inst. Metals*, 1955, p. 89.
([4]) A. SIEVERTS et E. ROEL, *Z. anorg. Chem.*, **153**, 1926, p. 289.
([5]) L. ESPAGNO, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 83.
([6]) J. VAUGHAN et R. BRIDGE, *Trans. A. I. M. E.*, **206**, 1956, p. 528.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Influence de l'alcool sur quelques réactions des halogéno-sels de rhodium envers diverses bases.* Note de M[me] **CLAUDE OUANNÈS**, née **CATHERINE TARD**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans un travail relatif à la pyridination du rhodium III hexachlorure de sodium, Delépine ([1]) a signalé l'action accélératrice, même à froid, de diverses substances à fonction alcool. La présente Note montre quelques nouveaux exemples de cette propriété.

Tout d'abord, au lieu de prendre un chloro-sel, on a pris un bromo-sel $[RhBr_6]Na_3$, $12\,H_2O$. Poulenc ([2]) avait étudié l'action de la pyridine sur Br_3Rh, en opérant à l'ébullition et avec un excès considérable de pyridine. Il avait obtenu une combinaison $Br[Rh\,Br_2\,Py_4]$, $6\,H_2O$. En premier lieu se formait un composé $[Rh\,Py_3Br_3]$ qui se dissolvait à la longue à l'ébullition; il était intéressant de voir si l'on pouvait opérer à froid.

Dans un essai préliminaire sans alcool, une solution de 3 g dans 60 g d'eau, versée petit à petit dans 6 ml de pyridine, donne du jour au lendemain un précipité rouge-brun, pesant 1,75 g et contenant 17,8 % de Rh, alors qu'on calcule 17,5 % pour $[Rh\,Py_3\,Br_3]$.

Passant aux expériences avec alcool, parmi les nombreuses qui ont été effectuées, je puis citer les suivantes :

Dans une recherche préliminaire, avec 0,2 g de bromosel dans 2 g d'eau, 0,1 g de Py et 0,1 g d'alcool, on a un précipité jaune *instantané* où l'on distingue de grands cristaux rectangulaires incolores. Deux autres expériences avec 0,05 g de lévulose ou de glucose donnent des précipités en moins de 2 mn.

Pour éviter quelques réactions secondaires et obtenir du premier coup un produit pur, on a forcé la quantité d'alcool. Ainsi, à 5 g de $[Rh\,Br_6]\,Na_3$, $12\,H_2O$ dans 100 g d'eau, on a ajouté presque simultanément par petites portions, 10 g de Py et 100 ml d'alcool.

On obtient une solution limpide, dont on évapore les 4/5[e] partiellement dans le vide. Il se dépose d'abondants cristaux jaune orangé. Sur les 1/5[e] restant, on a vu que par addition de BrH on obtenait les mêmes cristaux.

On a récolté ainsi facilement 74 % du rendement théorique en un composé qui, séché à 100°, contient 15,8 % de Rh au lieu de 15,6 calculé pour

Br[Rh Br_2 Py_4]. A l'étuve à 100° il avait perdu 13,1 % d'eau, au lieu de 14,1 % calculé pour 6 H_2O (il était peut-être déjà un peu effleuri). Le but était atteint, de montrer qu'on pouvait opérer à froid grâce à l'alcool.

Pensant qu'à la pyridine on pourrait substituer ses composés méthylés, vis-à-vis du Rh-III-hexachlorure, on a tenté quelques expériences avec les α, β et γ-picolines.

Avec les deux premières, on n'a obtenu que des produits huileux qui n'ont pas été examinés. Avec la γ-picoline, on a mieux réussi. Une expérience sans alcool n'a donné, après 24 h, qu'une huile rouge brun très visqueuse. Ayant ajouté un peu d'alcool, on a vu se former au bout de 15 mn un précipité jaune, ce qui a conduit à faire des essais avec alcool.

Une solution de 6 g de chlororhodite (1/100ᵉ de molécule) dans 24 g d'eau est versée dans un mélange de 5,6 g de picoline γ (6/100ᵉ de molécule) et 1,6 g d'alcool. A la fin de l'addition, il se fait une huile jaune; rapidement un précipité jaune cristallise abondamment en petites paillettes. On essore le lendemain 4,5 g d'un corps contenant 15,1 % de Rh, contre 15,3 % calculé pour Cl[$RhCl_2$ Pic_4], 5 H_2O.

Dans une première expérience on avait introduit, par mégarde, une quantité insuffisante de picoline γ, savoir 3,7 g (4/100ᵉ de molécule) au lieu de 5,6 g. Il s'est fait une précipitation de 5,2 g d'un agglomérat jaune, qu'on a présumé hétérogène. En fait, en le dissolvant dans 25 ml d'alcool à chaud, on a recueilli par refroidissement 2,3 g d'un précipité A, tandis que l'évaporation de l'eau mère a donné 2,6 g de cristaux jaunes (corps B). On a dissous à chaud le corps B dans 70 ml d'alcool à 50 %, et obtenu 1,2 g de beaux cristaux jaunes, dont l'analyse a fourni des résultats conformes à la formule Cl[Rh Cl_2Pic_4], 5 H_2O.

	4 H_2O à 100°.	5 H_2O à 150°.	Rh.	Cl total.
Calculé %	10,7	13,4	15,35	15,72
Trouvé %	10,4	13,2	15,21	15,48

Cette composition correspondrait aussi à la formule Cl[Rh Cl (H_2O)Pic_4], 4H_2O. Cela expliquerait que la cinquième molécule d'eau, qui part plus difficilement, est incluse dans le complexe rhodié. Pour en décider, on a formé le picrate, en ajoutant 2 mol d'acide picrique pour une de complexe. On obtient un précipité abondant, qu'on redissout à chaud dans l'alcool à 96 %; il s'en sépare de belles aiguilles jaunes contenant 12,9 % de Rh, alors que le calcul pour un monopicrate exige 13,3 et pour un dipicrate 10,46 %. Il s'agit donc bien du monochlorure du complexe à 5 mol d'eau extérieures.

Quant au produit A, on en a recristallisé 1,8 g dans 12 ml de $CHCl_3$ et 3 ml d'alcool absolu. La solution, par évaporation partielle, a donné

des cristaux rouges transparents, s'effleurissant très rapidement à l'air et correspondant à la composition $[RhCl_3Pic_3] + 2CHCl_3$. Calculé %, $2CHCl_3$ 32,8; Rh 14,1; trouvé %, perte à 100° : 32,1; Rh 13,5.

Il y a un parallélisme parfait avec les complexes tripyridinés 1.2.6, iridiés [3] et rhodiés [4].

On pourrait se demander si, avec des produits n'ayant aucun rapport avec la pyridine, on aurait aussi une accélération des réactions par la présence de l'alcool. On s'est limité à l'ammoniaque et à la monométhylamine. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorosel de Rh, il se fait un précipité jaune sale qui renferme 48 % de Rh et ne peut être $Cl_2[RhCl(NH_3)_5]$.

En présence d'alcool, on a fait l'expérience suivante : 12 g de chlorosel dans 44 g d'eau ont été ajoutés peu à peu à un mélange de 20 ml de NH_3 (10 N) et 20 ml d'alcool méthylique. Il se fait rapidement un précipité jaune clair. On l'essore, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther; les 4 g de produit récoltés sont dissous dans 120 g d'eau bouillante. On récolte 1,6 g de cristaux jaunes, dont l'analyse correspond à $Cl_2[RhCl(NH_3)_5]$.

Calculé %, Rh 35,0; Cl total 36,1; Cl ionisable 24,1; trouvé % : Rh 34,7; Cl total 35,5; Cl ionisé 23,5.

Le précipité est accompagné d'une petite quantité d'insoluble dans l'eau bouillante.

Il est intéressant de rappeler que S. M. Jörgensen [5] pour préparer ce même dichlorure, utilisait un large excès d'ammoniaque, et accélérait la réaction par chauffage.

Sans alcool, la méthylamine réagit sur le chlorosel pour donner un précipité dont la teneur en Rh indique la présence d'une forte proportion d'hydroxyde.

Par contre, si dans un mélange de 4 ml de monométhylamine 10 N et 4 ml de CH_3OH on verse 12 ml d'une solution à 25 % de $[RhCl_6]Na_3$, $12H_2O$, on obtient 1,15 g de cristaux jaunes brillants, dont la recristallisation dans 20 parties d'eau bouillante donne de beaux cristaux anhydres de composition $Cl_2[RhCl(CH_3NH_2)_5]$. On y a trouvé 28,2 % de Rh et 19,9 % de chlore ionisé, au lieu de 28,3 % de Rh et 19,45 % de Cl ionisable.

(1) M. Delépine, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 559.
(2) P. Poulenc, *Ann. Chim.*, 11e série, 4, 1935, p. 567.
(3) M. Delépine, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1075 et 124.
(4) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 45, 1929, p. 235.
(5) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, 27, 1883, p. 437.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le séléniure d'uranium* Se_5U_3.

Note (*) de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les séléniures Se_3U, $Se_2U_{\alpha, \beta \text{ et } \gamma}$ chauffés entre 700 et 1200°C, soit dans un courant d'hydrogène soit sous vide, donnent naissance à un séléniure de formule Se_5U_3. Certains caractères physiques et chimiques sont étudiés.

Parmi les séléniures inférieurs de l'uranium le composé SeU a été préparé et décrit par R. Ferro (1). Cet auteur signale d'autre part l'existence, parmi les différentes phases du système U-Se, d'une phase qui pourrait correspondre au composé Se_3U_2 obtenu une seule fois par Colani (2).

Dans une précédente Note (3) nous avons décrit une réaction qui donne naissance au séléniure Se_3U_2 pour lequel nous avons d'ailleurs établi le réseau cristallin.

Dans la série des sulfures d'uranium, Picon et Flahaut (4), (5) et (6) ont défini un sulfure de formule S_5U_3; celui-ci se situe entre les sulfures S_2U_α et S_3U_2.

Nous avons signalé dans une autre publication (7) l'existence du séléniure Se_5U_3; dans la présente Note nous l'étudions avec plus de détail.

Conditions de formation. — 1° Lorsqu'on chauffe le séléniure Se_2U_α(8) dans un courant d'hydrogène pur et sec, vers 700°C une très lente réaction donne naissance au gaz SeH_2. Ce n'est qu'en élevant la température jusqu'à 1000°C qu'on peut atteindre le terme de la réaction au bout de quelques heures. On obtient ainsi un nouveau corps de composition centésimale suivante : uranium, 65,0 % et sélénium, 35,2 %.

2° Par action de la chaleur sur le polyséléniure Se_3U(9) ou l'un des séléniures Se_2U maintenus sous vide, on peut également obtenir ce nouveau séléniure. Nous avons réalisé cette transformation dans une zone de température comprise entre 700 et 1200°C. La durée du traitement décroît considérablement avec l'augmentation de la température. En pratique, il n'est pas recommandé d'opérer aux températures extrêmes. L'utilisation de la région de basses températures exige des temps de chauffage excessivement longs. D'autre part, en allant vers 1200°C, un traitement prolongé, de l'ordre de 20 h, provoque un début de formation du composé Se_3U_2.

Nos meilleurs produits ont été obtenus en chauffant le polyséléniure Se_3U pendant 4-5 h vers 1000-1100°C; la pression étant de l'ordre de 1/2500e mm Hg. L'analyse nous a donné les résultats suivants : uranium, 64,8 % et sélénium, 35,0 %; la composition théorique pour Se_5U_3 étant : uranium, 64,40 % et sélénium, 35,60 %.

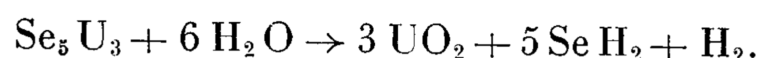
Le séléniure Se_5U_3 est une poudre noire très bien cristallisée. Son réseau orthorhombique est du type S_5U_3(6) avec les paramètres $a = 7{,}73$ Å, $b = 8{,}49$

et $c = 12,43$. Ces valeurs sont constantes dans la zone de température que nous avons indiquée ci-dessus, où prend naissance Se_5U_3. Ceci prouve que ce composé possède un domaine d'homogénéité étroit.

La densité calculée avec 4 mol par maille est $d = 9,04$ g/ml; la valeur expérimentale étant $d_4^0 = 9,04 \pm 0,02$.

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique à la température ordinaire : $\chi = 3600.10^{-6}$ C. G. S.; elle est en accord avec celle mesurée pour le sulfure S_5U_3 (6).

L'eau décompose Se_5U_3. L'expérience réalisée à 100° C et en absence de toute trace d'oxygène, donne naissance à l'oxyde UO_2 et des gaz qu'on recueille dans une solution alcaline. Une partie de ces gaz s'absorbe en donnant une solution de polyséléniure alcalin. Le gaz résiduel, constitué par de l'hydrogène, a été identifié par l'eudiométrie. L'expérience, contrôlée quantitativement, conduit au schéma ci-dessous :



$$Se_5U_3 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,UO_2 + 5\,SeH_2 + H_2.$$

Les solutions aqueuses des acides chlorhydrique et acétique agissent dans le même sens :



$$Se_5U_3 + 12\,ClH \rightarrow 3\,Cl_4U + 5\,SeH_2 + H_2.$$

L'action des autres réactifs courants sur Se_5U_3 rappelle les propriétés des séléniures Se_2U.

Au-dessus de 1 200° C, soit dans un courant d'hydrogène, soit sous des pressions inférieures à 10^{-3} mm Hg, Se_5U_3 se transforme lentement en Se_3U_2. Ce dernier est caractérisé au moyen de son spectrogramme X.

(*) Séance du 13 octobre 1958.
(1) *Z. anorg. allg. Chem.*, 275, 1954, p. 320.
(2) *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 382; *Ann. Chem. Phys.* (8), 12, 1907, p. 59.
(3) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2286.
(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 535.
(5) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 784.
(6) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 772.
(7) P. Khodadad, *Thèse de Pharmacie*, Paris, 1958.
(8) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 934.
(9) P. Khodadad et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydratation des alcools α-acétyléniques δ-éthyléniques.* Note de Mme **Annick Varagnat** et M. **Jean Colonge**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools α-acétyléniques δ-éthyléniques sont traités par les solutions aqueuses de sulfate mercurique; il y a formation, selon les cas, d'un α-cétol éthylénique, d'un glycol cétonique et du produit de la cyclodéshydratation de ce dernier, c'est-à-dire, d'un cétotétrahydropyranne.

Les alcools α-acétyléniques δ-éthyléniques (I), préparés selon le procédé précédemment signalé ([1]), ont été soumis à l'action hydratante des solutions bouillantes de sulfate mercurique. Dans ces conditions, il se forme divers composés dont le *cétol éthylénique* (II), le *glycol cétonique* (III) et le *cétotétrahydropyranne* (IV).

En fait, on constate que le glycol cétonique (III) n'est obtenu, à côté des deux autres produits, que si les substituants R, R′ et R″ sont des radicaux hydrocarbonés; si R″ = H et R = R′ = CH_3, il ne se forme que (II) et (IV); enfin, si R = R′ = R″ = H, on n'obtient que le composé (IV).

Quand il se forme plusieurs composés, leur séparation ne peut se faire le plus souvent que par l'intermédiaire de leurs semicarbazones; en outre, les proportions de chacun d'eux varient avec la quantité de sulfate mercurique utilisé, une quantité importante de sel mercurique conduisant à une plus forte proportion de composé (IV). On constate aussi qu'en traitant le cétol (II) par une solution de sulfate mercurique, on le transforme dans la proportion d'au moins 50 % en composé (IV).

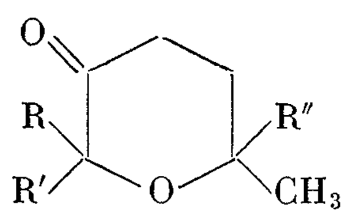
Les cétotétrahydropyrannes (IV) sont réduits, selon Wolff-Kishner, en tétrahydropyrannes correspondants (V).

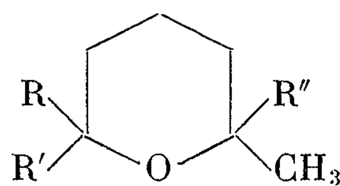
Nous indiquons, ci-dessous, quelques-uns des composés obtenus.

(I) (R, R′)C(OH)—C≡C—CH_2—C(R″)=CH_2

(II) (R, R′)C(OH)—CO—CH_2—CH_2—C(R″)=CH_2

(III) (R, R′)C(OH)—CO—CH_2—CH_2—C(R″)(OH)—CH_3





(IV) (V)

(I *a*), (IV *a*) et (V *a*) : R=R′=R″=H

(I *b*), (II *b*), (IV *b*) et (V *b*) : R=R′=CH_3 et R″=H

(I *c*), (II *c*), (III *c*), (IV *c*) et (V *c*) : R=R′=R″=CH_3

(VI) $(CH_3)_2$C(OH)—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3

(VII) $(CH_3)_2$C(OH)—C(CH_3)(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3

*Méthyl-*2 *céto-*5 *tétrahydropyranne* $C_6H_{10}O_2$ (IV*a*). — C'est le seul produit isolable de l'hydratation de (I*a*). Régénéré de sa semicarbazone, liquide incolore, $É_{27}$ 56°; d_4^{25} 1,023; n_D^{25} 1,4430. *Semicarbazone*, F 180° (benzène).

*Méthyl-*2 *tétrahydropyranne* $C_6H_{12}O$ (V*a*). — Liquide, $É_{750}$ 95°; d_4^{25} 0,852; n_D^{25} 1,4161.

*Méthyl-*2 *heptène-*6 *ol-*2 *one-*3 $C_8H_{14}O_2$ (II*b*). — Obtenu par hydratation de (I*b*). Régénéré de sa semicarbazone, liquide, $É_8$ 85-86°; d_4^{25} 0,936; n_D^{25} 14412. *Semicarbazone*, F 110° (benzène).

*Méthyl-*2 *heptanol-*2 *one-*3 $C_8H_{16}O_2$ (VI). — Hydrogénation catalytique

de (II*b*). Liquide, $É_8$ 63°; d_4^{25} 0,917; n_D^{25} 1,4280. *Semicarbazone*, F 135° (benzène).

Diméthyl-2.3 *heptanediol*-2.3 $C_9H_{20}O_2$ (VII). — Préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le composé (VI). Solide, F28°; $É_3$ 82-83°, en accord avec Leers ([2]). Ceci démontre la constitution des composés (VI) et (II*b*).

Triméthyl-2.2.6 *céto*-3 *tétrahydropyranne* $C_8H_{14}O_2$ (IV*b*). — Se forme à côté de (II*b*). Régénéré de sa semicarbazone, liquide, $É_{27}$ 71°; d_4^{25} 0,961; n_D^{25} 1,4405. *Semicarbazone*, F 211° (benzène).

Triméthyl-2.2.6 *hydroxy*-3 *tétrahydropyranne* $C_8H_{16}O_2$ (IV*b*). — Hydrogénation catalytique de (IV*b*); liquide, $É_7$ 74°; d_4^{25} 0,984; n_D^{25} 1,4531.

Triméthyl-2.2.6 *tétrahydropyranne* $C_8H_{16}O$ (V*b*). — Liquide, $É_{753}$ 126°5; d_4^{25} 0,844; n_D^{25} 1,4250.

Diméthyl-2.6 *heptanediol*-2.6 *one*-3 $C_9H_{18}O_3$ (III*c*). — Ce composé se sépare sous forme de cristaux au sein du produit d'hydratation de (I*c*). Solide, F68°. *Semicarbazone*, F 136°.

Diméthyl-2.6 *heptène*-6 *ol*-2 *one*-3 $C_9H_{16}O_2$ (II*c*). — Régénéré de sa semicarbazone, liquide, $É_{16}$ 94°; d_4^{25} 0,937; n_D^{25} 1,4512. *Semicarbazone* F 145°.

Tétraméthyl-2.2.6.6 *céto*-3 *tétrahydropyranne* $C_9H_{16}O_2$ (IV*c*). — Liquide, $É_{16}$ 68°; d_4^{25} 0,941; n_D^{25} 1,4421. *Semicarbazone*, F 225°.

(1) J. COLONGE et R. FALCOTET, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1166.
(2) L. LEERS, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 425.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des arylamino-9 anthracènes. Un monoacylal de l'anthraquinone et un de ses dérivés iminés.* Note (*) de M. **GEORGES CAUQUIS**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'oxydation des arylamino-9 anthracènes conduit à des produits de doublement et à des quinones imines. Par action du peroxyde de benzoyle, il s'introduit soit un, soit deux restes benzoyloxyle. Dans ce dernier cas, on isole un dérivé iminé du monoacylal benzoïque de l'anthraquinone; l'hydrolyse acide de la fonction imine permet d'obtenir le premier exemple d'acylal de l'anthraquinone.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que l'action des oxydants sur les arylamino-9 phényl-10 anthracènes I ($R' = C_6H_5$) conduit à des composés formés vraisemblablement par l'intermédiaire de radicaux mésomères II ($R' = C_6H_5$). Ces radicaux, qui résultent d'une scission homolytique de la liaison N-H, ont pour principales formules limites les formes diarylazote *a* et triphénylméthyle *b*. La nature des corps isolés nous avait permis de conclure

que leurs réactions ultérieures font intervenir préférentiellement la forme triphénylméthylique.

Il était prévisible que l'oxydation des arylamino-9 anthracènes I ($R'=H$), qui portent un hydrogène en 10 au lieu d'un phényle, s'effectuerait de même par l'intermédiaire des radicaux II ($R'=H$). Mais la forme limite *b*, devenue ainsi un radical du type diphénylméthylique, devait être moins favorisée dans la structure résonnante. On pouvait donc se demander si, dans leurs transformations, ces radicaux réagiraient également au carbone, ou s'ils se comporteraient comme des diarylazotes *a*.

En fait, comme dans la série des arylamino-9 phényl-10 anthracènes, nous avons mis en évidence des modes de réaction ne faisant intervenir que la forme *b*, radicalique au carbone.

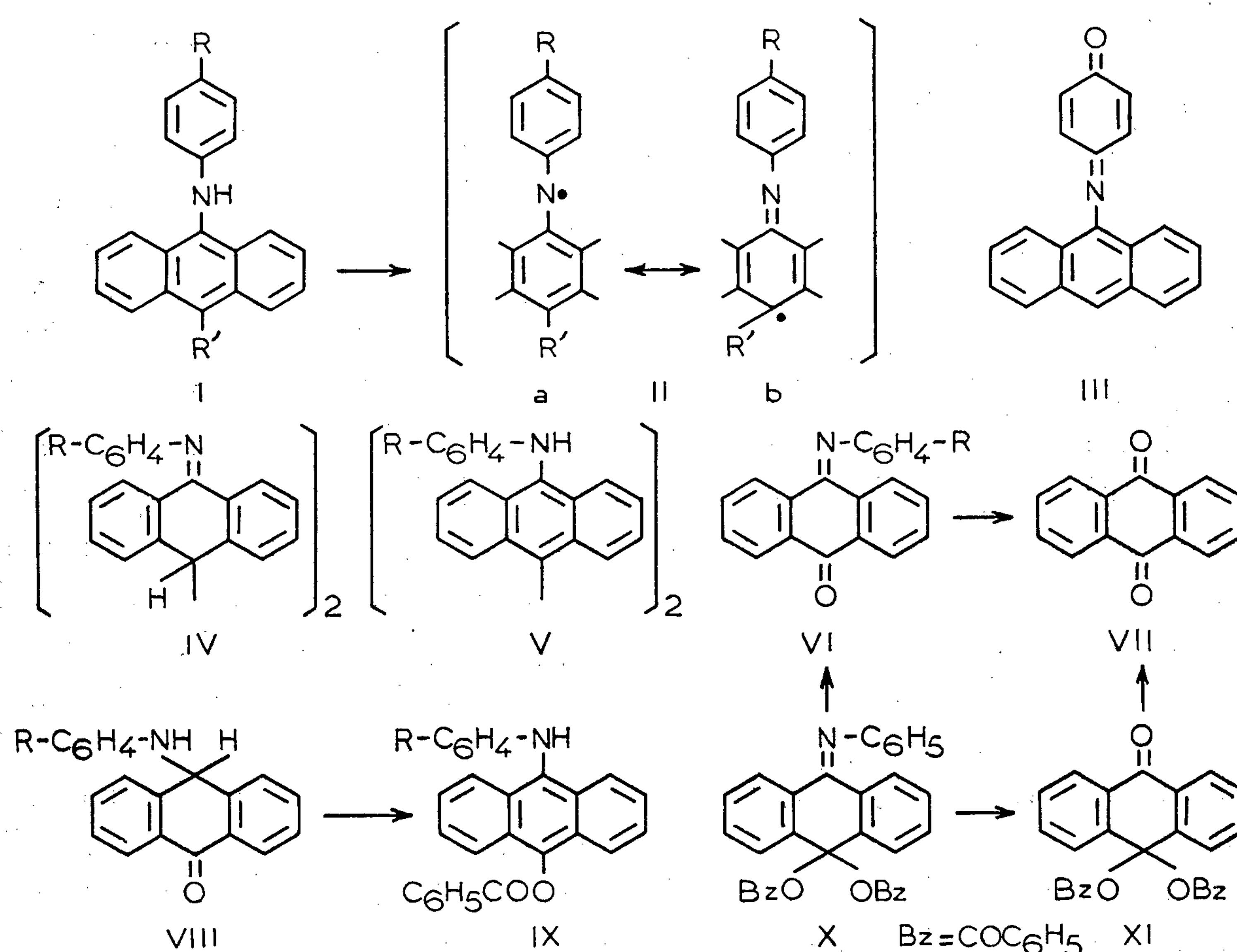
C'est ainsi que l'action du permanganate de potassium en solution acétonique sur les deux arylamino-9 anthracènes I ($R=OCH_3$, $R'=H$) et I ($R=NO_2$, $R'=H$) permet d'isoler, d'une part, les composés IV ($R=OCH_3$), $C_{42}H_{32}N_2O_2$, F_{inst} 256-257° et IV ($R=NO_2$), $C_{40}H_{26}N_4O_4$, F_{inst} 318-320°, qui résultent de l'union de deux radicaux II*b* ($R'=H$), et, d'autre part, les quinones imines VI ($R=OCH_3$) et VI ($R=NO_2$), produits d'oxydation des mêmes formes II*b*. Il faut remarquer que si nous avions déjà préparé la première de ces quinones imines par autoxydation du *p*-méthoxyphénylamino-9 anthracène I ($R=OCH_3$, $R'=H$) ([2]), la seconde, $C_{20}H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 202° puis 206°, n'avait pu être obtenue par le même procédé.

Les composés dianthranyliques IV, de type dihydroanthracénique, sont les isomères des diamines V, de type anthracénique. Lorsque $R=NO_2$, on peut d'ailleurs isoler après l'oxydation permanganique une très faible quantité de la diamine V ($R=NO_2$), $C_{40}H_{26}N_4O_4$, F_{inst} 445-446°, à côté du composé IV ($R=NO_2$) et de la quinone imine VI ($R=NO_2$). En outre, l'isomérisation du corps dihydroanthracénique a pu être réalisée quantitativement par chauffage prolongé dans la potasse méthylique au reflux ([3]).

Le phénylamino-9 anthracène non substitué sur l'aryle I ($R=R'=H$) ne réagit pas à l'oxydation permanganique d'une façon foncièrement différente de celle qui vient d'être indiquée. Cependant, après une action prolongée, on n'isole que la quinone imine VI ($R=H$), déjà décrite, à côté d'un fort pourcentage de l'amine qui n'a pas réagi. Seule, l'action de l'oxyde de plomb PbO_2 dans le benzène anhydre permet d'isoler le composé de doublement IV ($R=H$), $C_{40}H_{28}N_2$, F_{inst} 230-231°.

Lorsque l'aryle porte en para le groupement amine tertiaire $R=N(CH_3)_2$, la présence de deux fonctions amine susceptibles de réagir simultanément complique les réactions d'oxydation. L'action du permanganate sur le *p*-diméthylaminophénylamino-9 anthracène I [$R=N(CH_3)_2$, $R'=H$] ne conduit qu'à des mélanges résineux complexes. C'est encore l'oxyde de plomb PbO_2 qui permet d'obtenir, avec un rendement ne dépassant toutefois pas 20 %, le

composé de doublement IV [$R = N(CH_3)_2$], $C_{44}H_{38}N_4$, F_{inst}323-325°, à côté de la quinone imine VI [$R = N(CH_3)_2$], déjà décrite ([2]), et d'une grande quantité de résines. Comme dans le cas de l'analogue phénylé I[$R = N(CH_3)_2$, $R' = C_6H_5$] ([1]), une oxydation simultanée des deux fonctions amine conduisant à un produit défini a pu être réalisée à l'aide du ferricyanure de potassium en solution potassique 2 N. Le groupement $N(CH_3)_2$ subit là aussi une élimination oxydante et des chromatographies sur gel de silice permettent d'isoler avec un rendement de 40 % la N-(anthranyl-9) benzoquinone monoimine III, $C_{20}H_{13}NO$, F_{inst}116-117°.



Nous avons complété cette étude de l'action des oxydants sur les amines I($R' = H$) par celle de leur réaction avec le peroxyde de benzoyle en milieu benzénique à la température ordinaire. Les amines *p*-méthoxylée et *p*-nitrée ($R = OCH_3$ et $R = NO_2$) conduisent avec d'excellents rendements aux benzoates d'anthranols IX ($R = OCH_3$), $C_{28}H_{21}NO_3$, F_{inst}245-246° et IX ($R = NO_2$), $C_{27}H_{18}N_2O_4$, F_{inst}267-268°. La structure de ces composés a été démontrée à l'aide d'une hydrolyse alcaline de la fonction ester qui conduit aux quinones imines VI ($R = OCH_3$) et VI ($R = NO_2$) par suite de l'autoxydation rapide des aminoanthranols formés de façon transitoire. De plus, la synthèse du benzoate *p*-méthoxylé IX ($R = OCH_3$) a été réalisée par une voie différente : l'action de la bromo-9 anthrone-10 sur la *p*-anisidine fournit l'aminoanthrone VIII ($R = OCH_3$), $C_{21}H_{17}NO_2$, F_{inst}150-151°, dont

la forme énolique est benzoylée par le chlorure de benzoyle en milieu pyridinique.

La formation des composés IX pourrait s'expliquer en suppposant que les radicaux benzoyloxyle $C_6H_5COO^{\cdot}$ se fixent sur la forme *b* des radicaux II, addition qui serait suivie d'une migration transannulaire du proton rétablissant la structure anthracénique. Toutefois, en tenant compte des résultats obtenus par L. Horner et ses collaborateurs lors de leurs études sur l'action du peroxyde de benzoyle sur les amines secondaires ([4]), on ne peut pas exclure que les radicaux $C_6H_5COO^{\cdot}$ puissent se fixer dans un premier temps sur le diarylazote *a*, le benzoate d'hydroxylamine ainsi formé subissant ensuite un réarrangement en benzoate d'aminoanthranol.

Tout autres sont les résultats obtenus avec le corps le plus simple de la série, le phénylamino-9 anthracène I ($R = R' = H$) : il se forme, avec un rendement élevé, un composé $C_{34}H_{23}NO_4$, F_{inst} 240-241°, qui contient deux restes benzoyloxyle et qui résulte donc d'une déshydrogénation supplémentaire de l'amine. Nous pensons pouvoir attribuer à ce corps la structure d'un acylal X de l'anthraquinone imine phénylée VI ($R = H$). En plus d'un spectre d'absorption à caractère dihydroanthracénique, il possède en effet la propriété de s'hydrolyser en milieu alcalin pour donner quantitativement la quinone imine VI ($R = H$) tandis que son hydrolyse acide ménagée conduit avec un rendement de 94 % à un composé $C_{28}H_{18}O_5$, F_{inst} 255-256° qui est vraisemblablement le monoacylal benzoïque de l'anthraquinone XI. Ce corps est en effet très sensible aux alcalis qui le transforment quantitativement en anthraquinone VII en libérant deux molécules d'acide benzoïque ainsi que l'a montré un dosage acidimétrique. Une molécule d'anthraquinone peut également être obtenue par hydrolyse acide de la quinone imine VI ($R = H$) résultant de l'hydrolyse alcaline de l'acylal X.

A notre connaissance, le composé XI est le premier exemple d'acylal de l'anthraquinone.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

([1]) J. Rigaudy et G. Cauquis, *Comptes Rendus*, 245, 1957, p. 2318.

([2]) J. Rigaudy et G. Cauquis, *Compte rendus*, 242, 1956, p. 2964.

([3]) *Voir* K. H. Meyer et H. Schlösser, *Ber*, 46, 1913, p. 29.

([4]) *Voir* en particulier L. Horner et H. Steppan, *Ann. Chem.*, 606, 1957, p. 47.

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Érosion et défense de la côte en Loire-Atlantique.* Note de M. **André Cailleux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La pente moyenne des plages au niveau des hautes mers est de 5°. Les épis perpendiculaires à la côte retiennent le sable avec cette pente d'équilibre naturel à condition d'être bien entretenus. Là où il n'y a pas de microfalaise, la végétation terrestre contribue à fixer les sables et graviers et à protéger la côte.

Entre la pointe Saint-Gildas à l'Ouest-Nord-Ouest et l'étier du Collet à l'Est-Sud-Est, la côte de la baie de Bourgneuf est formée par les phyllades du Briovérien supérieur, par les sables et les graviers plus ou moins rouges, éocènes à quaternaires, qui les recouvrent par places, par les dunes néolithiques et par les sables et graviers actuels ou subactuels de l'estran. Les phyllades forment des rocs et falaises très résistants, sauf à leur surface altérée à l'Éocène et souvent rougie. Les sables et graviers rouges, meubles, sont au contraire presque partout fortement attaqués par les vagues et forment des falaises de 2 à 8 m qui reculent (jusqu'à 150 m en 30 ans au Chalet Millet). Ici, conformément à la règle formulée par J. Bourcart (1), et contrairement à ce qui est écrit dans maint traité, le tracé de la côte ne tend pas à se régulariser, mais au contraire les caps en roche dure restent en saillie et le fond en gravier tendre recule.

Contre ce recul, très sensible entre la Bernerie et les Moûtiers, ont été édifiés, depuis un siècle, et en plusieurs fois, tantôt des épis en bois perpendiculaires au rivage, tantôt des perrés ou digues en pierres, parallèles au rivage et inclinés de 30° sur l'horizontale. Le sable et le gravier des plages actuelles s'appuient là sur ces défenses artificielles classiques, tandis que, dans le secteur contigu qui s'étend des Moûtiers au Collet, sur 3 km, ils forment des édifices naturels.

Sur ces deux sortes de plages, entre la Bernerie et le Collet, j'ai opéré 490 mesures comparatives de pentes, avec l'appareil de Berthois, entre les niveaux des hautes-mers de morte-eau et de vive-eau. Chaque mesure a été faite sur 2 m de long. Huit profils complets, de 2 m en 2 m, m'ont montré chacun un tracé régulier, en ligne droite, sauf tout en bas, où le trait de plage, situé vers le plus bas niveau des hautes-mers, est marqué sur 1 m environ, par un léger rebord bombé de talus; et tout en haut de la plage, où la pente varie. Pour la suite, j'ai opéré sur la partie bien rectiligne; sur chacun des 73 profils j'ai mesuré la pente sur 2 m à 7, 9 et 11 m du trait de plage et j'ai pris la moyenne des trois mesures; puis à 17 19 et 21 m, et j'ai pris la moyenne des trois mesures. Les 138 moyennes obtenues se répartissent comme le montre le tableau ; *amont* désigne un profil parallèle à l'épi, à 2 ou 3 m de distance du côté surélevé, ici le Nord-Ouest; et *aval*, un profil du côté surbaissé, ici le Sud-Est.

Sur le tableau, on voit que les pentes des plages sont remarquablement groupées, et les écarts, faibles; la pente un tout petit peu plus forte des plages naturelles n'est probablement due qu'à leur matériel, ici un peu plus grossier (2). La pente réalisée sur les épis résulte donc d'un équilibre naturel, et celui-ci est très vite atteint : en moins de six mois sur les trois épis nouveaux construits fin 1957 sur la plage des Moûtiers. La pente optimum des épis, pour la retenue du sable, est celle de cet équilibre, soit 4 à 5°. Sur 25 épis, 23 sont remplis au ras de la ligne des planches jointives exis-

tantes, et sont donc efficaces. Le manque d'une seule planche, haute de 22 cm, abaisse d'autant tout le profil amont, qui est tangent au point le plus bas de la ligne de planches; et ceci, compte tenu de la pente de 4°6, entraîne un recul de la plage de 2,7 m. Le mauvais entretien des épis du Pré-Vincent, où manquent deux à cinq rangées de planches, suffit à expliquer le dangereux recul de 5 à 13 m de la plage, constaté entre 1940 et 1957. Plus à l'Ouest, les planches supérieures de certains épis laissent entre elles des jours de plus de 2 cm, par où le sable s'en va; elles ne servent pas. Ainsi la bonne exécution et le bon entretien des épis sont conditions nécessaires de la retenue du sable, et donc de l'attrait de cette côte, source de sa prospérité.

Pourcentage des pentes moyennes de plages, niveau des hautes-mers, du Collet à la Bernerie.

Degrés sexagés.	Toutes mesures réunies.	Plages naturelles à galets.	Amont d'épis : Sable.	Mi-chemin entre épis : Sable.	Aval d'épis : Sable.
2 à 3	1	–	–	–	3
3 à 4	10	4	13	6	17
4 à 5	35	19	58	32	28
5 à 6	27	46	24	29	26
6 à 7	22	19	5	27	23
7 à 8	4	12	–	3	3
8 à 9	1	–	–	3	–
Pente médiane	5°1	5°6	4°6	5°4	5°0
N° de moyennes	138	26	38	34	35

De bons épis suffisent souvent à empêcher le recul du rivage, comme Bourdeau l'avait fort bien noté non loin de là ([3]). Mais parfois, là où les graviers et sables rouges forment une falaise verticale à nu, celle-ci est érodée lors des tempêtes, par le choc des vagues contre sa base, et elle s'effondre. Deux secteurs font exception : au Port-Royal en la Bernerie, près de l'embouchure de l'étier canalisé, et aux Moûtiers, entre l'épi de l'Atlantic-Bar et l'épi suivant à l'Ouest. Dans ces deux cas, les graviers rouges ne forment pas une falaise, mais une pente douce, plaquée par-ci par là de sable dunaire; le tout est couvert de végétation littorale : *Salsola kali*, *Atriplex tornabeni*, *Cakile maritima*, *Psamma arenaria*, etc. Sans doute le couvert végétal prend pied grâce à l'absence de microfalaise et d'érosion; mais aussi il défend le sol contre l'érosion. De même, le sable des dunes, là où il est fixé par des haies touffues d'*Atriplex halymus*, a bien résisté aux érosions fortes de 1956 et 1957, par exemple devant les villas *Les sables d'or* et *Pen-calet*, tandis que dans l'intervalle, le sable, totalement mis à nu, a été enlevé sur 5 m de profondeur par les vagues de tempête. Ce qu'une grande tempête fait perdre au couvert végétal

une certaine année, il le regagne les années suivantes, les apports éoliens aidant, et à condition qu'il n'y ait pas de microfalaise.

Sous cette dernière réserve, le rôle protecteur de la végétation contre l'érosion, bien connu sur d'autres genres de rivages (mangrove) et aussi sous la surface de l'eau (herbiers de zostères) et à l'intérieur des terres, a peut-être eu en haut de nos plages françaises un peu plus d'importance qu'on ne croit. Nos dunes littorales datent pour la plupart de l'époque néolithique, qui est aussi celle des premiers grands défrichements; avant, peut-être, le climat était-il moins favorable à l'action du vent, mais peut-être aussi le sol était-il mieux couvert par une végétation naturelle, non encore piétinée ni abîmée par les feux et par le pâturage. Aujourd'hui, pour protéger nos côtes, là où les épis ne suffisent pas, on pourrait, à côté des perrés indispensables en certains cas, essayer d'une fixation par la végétation, moins coûteuse et plus propice à la conservation des paysages naturels. Ceci se fait déjà pour les dunes récentes; on pourrait peut-être essayer de l'étendre aux sables et graviers plus anciens, comme ceux des Moûtiers, après écrètement et adoucissement des pentes des falaises, et protection de leur pied par des gabions.

(1) J. Bourcart, La Quaternaire des grèves de Roscoff (Finistère), *Bull. Soc. Géol. Fr.*, Paris, 1948, p. 195.

(2) A. Guilcher, *Morphologie littorale et sous-marine*, Paris, 1954, p. 58.

(3) *Revue du Bas-Poitou*, 50, 1940.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N. de la Sorbonne.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Nouvelles expériences sur la déformationde roches vitreuses à haute température*. Note (*) de MM. **Henri Saucier** et **Alexandre Saplevitch**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouvelles expériences ont été entreprises à Strasbourg sur la déformation de certaines roches vitreuses qui avaient déjà fait l'objet de mesures au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (1), (2), (3). L'appareillage utilisé devait permettre l'étude détaillée du fluage de la roche, à haute température, en mettant éventuellement en évidence l'existence d'une composante élastique dans la déformation, et ceci avec un échantillon de petit volume, pris dans son état originel. Pour limiter les difficultés expérimentales nous nous sommes bornés à travailler sous pression atmosphérique.

Principe de l'appareil. — L'éprouvette de verre E est taillée sous forme de cube de 10 mm de côté et cimentée entre deux mâchoires solidaires de deux tubes horizontaux en alumine frittée (*fig.* 1). Le tube supérieur est

fixe. Le tube inférieur peut se déplacer parallèlement au premier; il est porté par deux galets montés sur roulements à billes et roulant sur des rails. A l'extrémité gauche vient s'accrocher un fil supportant le poids P servant à exercer l'effort de cisaillement. A l'extrémité droite est fixée une tige d'acier T qui, frottant sur un axe vertical O, porteur d'un miroir M, provoque sa rotation. Un suiveur de spot à cellule photoélectrique permet d'enregistrer, même en pleine lumière, la déformation ε en fonction du temps t, c'est-à-dire la courbe de fluage.

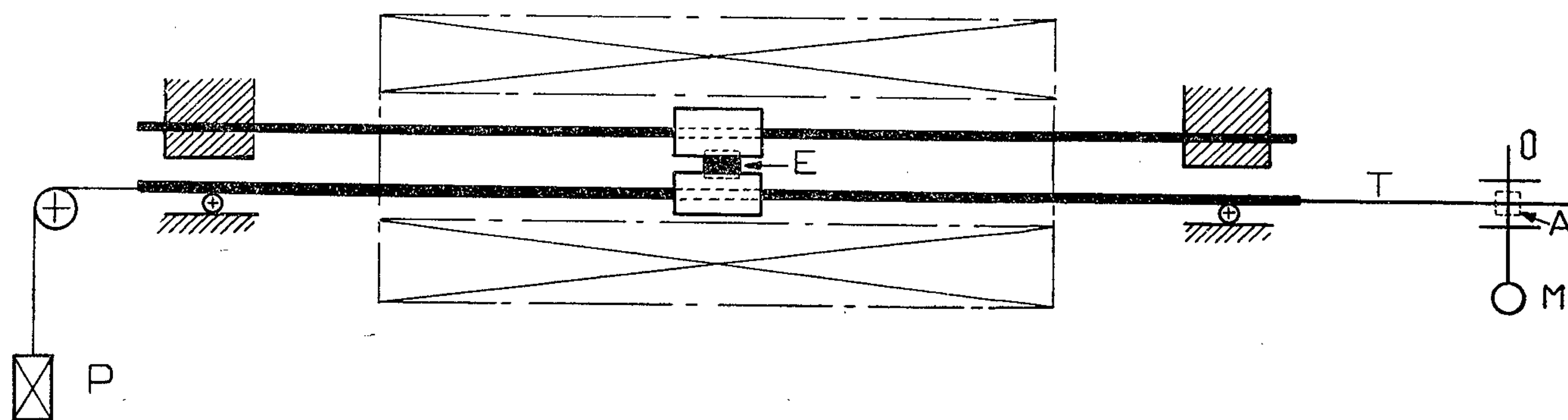


Fig. 1.

Le dispositif d'amplification utilisé donne un rapport de 1000; il a été imaginé par R. Forrer ([4]). L'axe vertical portant le miroir roule sur deux rails horizontaux derrière lesquels est placé un aimant A qui maintient l'ensemble et empêche tout dérapage entre les rails, l'axe vertical et la tige solidaire de l'équipage mobile, qui sont tous en acier.

Un four à régulation automatique par fil dilatable contient la partie centrale de l'appareil. La constance de la température est contrôlée par un couple thermoélectrique placé dans le tube supérieur d'alumine et relié à un potentiomètre enregistreur.

Domaine d'emploi de l'appareil. — Il convient bien pour des viscosités de 10^8 à 10^{12} poises, c'est-à-dire pour des verres ayant dépassé leur température de transformation. Les contraintes de cisaillement qu'on peut exercer sont faibles, $\sigma = 200$ g/cm^2 au maximum.

Résultats des expériences. — Des expériences ont été faites d'une part sur des verres naturels, d'autre part sur un verre artificiel sodicocalcique (verre Standard de Saint-Gobain). Les courbes de fluage obtenues ont l'aspect général donné par la figure 2. On notera l'absence de déformation élastique instantanée (facilement explicable par la petitesse de la contrainte exercée), et la présence d'une déformation élastique différée se superposant à une déformation visqueuse.

1. *Verre standard.* — Des expériences ont été faites dans le domaine de température 560-680°, c'est-à-dire au voisinage et au-dessus de la

température de transformation déterminée d'après la courbe dilatométrique ($T_t = 570°$).

Le déplacement total des deux mâchoires l'une par rapport à l'autre était d'environ 150 μ pour une hauteur libre d'échantillon de 6 mm environ, ce qui correspond à un angle de cisaillement d'un degré et demi environ. Dans ces conditions, on constate que la déformation élastique différée *l* mesurée pendant l'application de la charge est souvent en

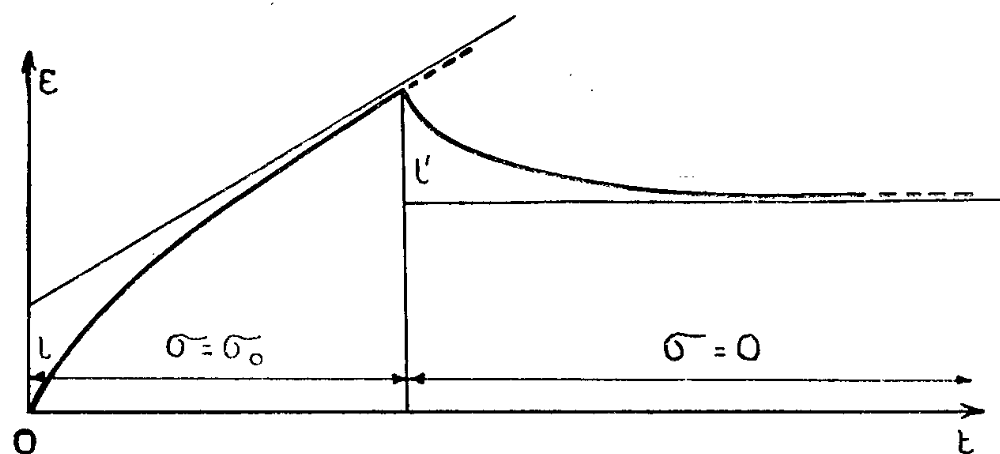


Fig. 2.

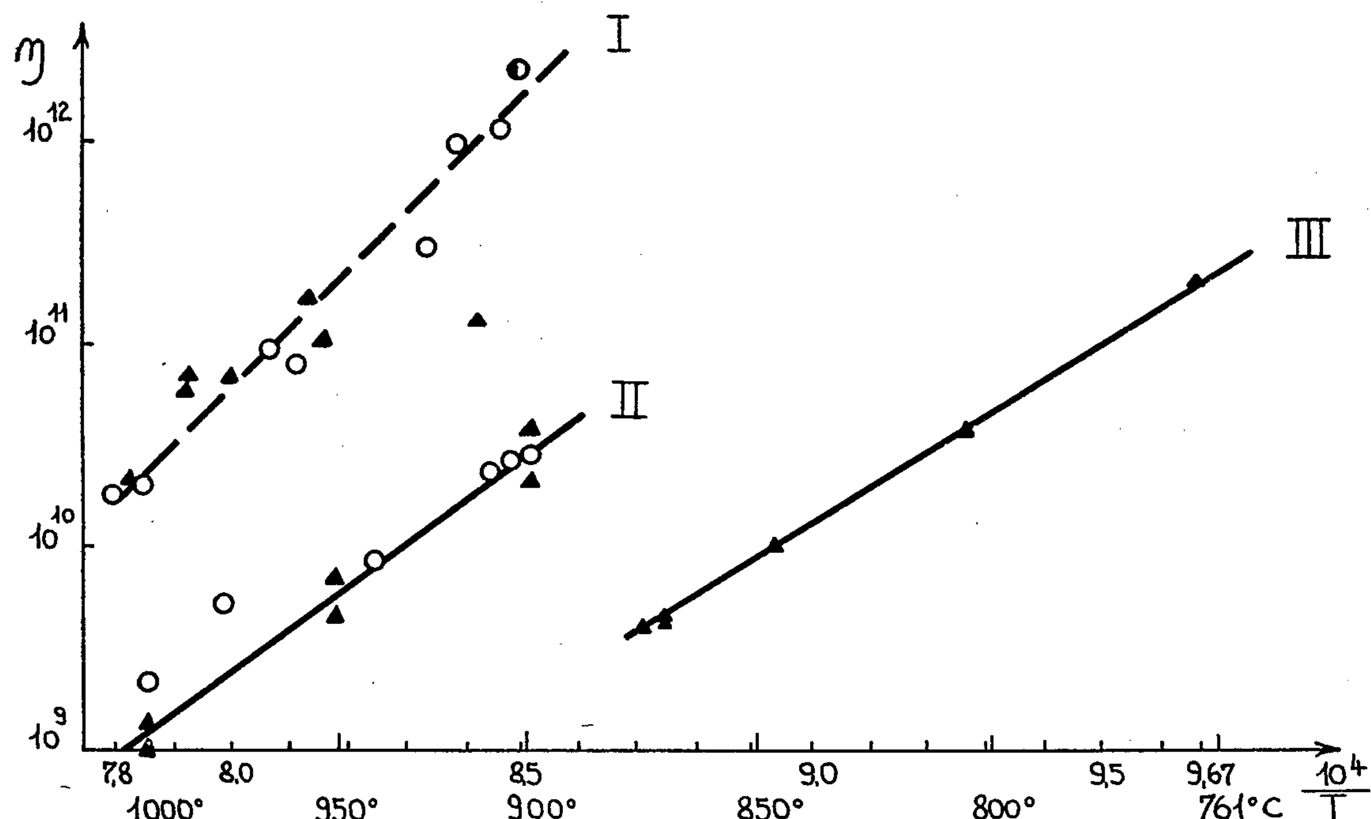


Fig. 3. — En ordonnée : Log_{10} de la viscosité; en abscisse : inverse de la température absolue. I, rétinite de Meissen; II, obsidienne d'Erivan; III, obsidienne de Lipari. Mesures Saucier et Saplevitch : triangles. Mesures Sabatier : cercles.

désaccord avec la valeur *l'* qu'on peut déterminer durant le retour élastique différé, *l* étant plus petit que *l'*. Ceci peut s'expliquer en partie par l'influence perturbatrice des frottements existant dans l'appareil, mais doit être aussi en relation avec la structure du verre.

L'importance de la déformation élastique mesurée lors de la charge ne représente que 2 à 6 % de la déformation totale.

Le retour élastique différé qui peut demander plusieurs heures paraît

maximum pour 630° environ, où il atteint parfois 98 % de la déformation totale.

2. *Verres naturels.* — Pour les obsidiennes d'Erivan et de Lipari la déformation élastique différée l, représente 2 à 8 % de la déformation totale. La rétinite de Meissen montre une déformation élastique différée nettement plus importante représentant environ 15 % de la déformation totale.

Dans les cas étudiés il n'y a pas d'élasticité instantanée appréciable entre 760 et 1000°.

CALCUL DE LA VISCOSITÉ. — Nous avons admis que la viscosité peut se calculer à partir de la pente limite de la courbe de fluage sous charge. On constate tout d'abord que les résultats obtenus avec un verre donné à une même température sont reproductibles de façon satisfaisante. Par exemple, pour le verre Standard à 602° avec un effort de 100 g/cm² on trouve $\eta = 5{,}45 . 10^{10}$ poises et $5{,}5 . 10^{10}$ avec deux échantillons différents.

D'autre part, avec des efforts différents : 100 g/cm² et 200 g/cm² on trouve $\eta = 5{,}45$ et $5{,}2 . 10^{10}$ poises respectivement et avec l'autre échantillon 5,5 et $5{,}0 . 10^{10}$ poises.

Sur la figure 3 sont reportés les résultats obtenus pour deux verres naturels. On voit que pour l'obsidienne d'Erivan les chiffres obtenus sont légèrement inférieurs, mais tout à fait du même ordre de grandeur que ceux obtenus par G. Sabatier par une méthode entièrement différente.

Il est intéressant de noter que pour deux obsidiennes on trouve comme énergie d'activation pour l'écoulement visqueux E = 80 kcal/mole pour l'une et 88 pour l'autre soit des valeurs voisines, bien que les viscosités soient fortement différentes : en effet, la viscosité de $4 . 10^{9}$ poises est atteinte pour l'obsidienne de Lipari à 950° et pour l'obsidienne d'Erivan à 875°.

En ce qui concerne la rétinite de Meissen l'existence de fissures dans les échantillons rend les mesures plus difficiles, d'où une dispersion plus grande des résultats.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) H. SAUCIER, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 75, 1952, p. 1-45 et 246-294.

(2) G. SABATIER et H. SAUCIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1145.

(3) G. SABATIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1340.

(4) R. FORRER, Travail en cours de publication.

PÉDOLOGIE. — *Premiers résultats concernant la réalisation expérimentale d'un processus de latéritisation.* Note de M. **GEORGES PEDRO**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un dispositif simple a permis d'étudier au laboratoire le comportement d'une roche basique sous l'action d'une circulation intense d'eau neutre ou légèrement alcaline en milieu bien aéré. Dans ces conditions, une évolution de type latéritique a été observée.

On a longuement discuté des caractères des profils latéritiques, mais aujourd'hui, quelle que soit la nomenclature adoptée, il est admis que ce processus d'évolution des roches comporte un lessivage préférentiel de la silice et une accumulation dans la couche éluviale des sesquioxydes d'alumine et de fer qui tendent à s'individualiser sous forme de gibbsite $Al(OH)_3$ et de gœthite FeO_2H.

Au cours d'une étude expérimentale sur l'altération chimique des roches, nous avons observé sur un matériel basique une évolution correspondant dans ses grandes lignes au processus de latéritisation.

Le dispositif utilisé comprend essentiellement un extracteur Soxhlet qui permet un lessivage permanent des roches suivant les modalités exposées précédemment [1], [2]. Dans l'expérience que nous décrivons, la cartouche d'extraction est remplie complètement par 300 g de roche en fragments de 10 g environ, de sorte que les 2/3 du matériel se trouvent en dessous du niveau du siphon tandis que le troisième tiers situé dans la partie supérieure est constamment au-dessus du niveau maximum du plan d'eau. La roche soumise au lessivage est constituée par un basalte des plateaux à olivine provenant de la planèze de Saint-Flour.

Grâce à ce dispositif expérimental, plusieurs conditions pédologiques sont simultanément réalisées :

— une *circulation continue et intense* (2,5 l par jour) d'eau neutre (pH 6,8) et assez chaude ($\theta^\circ = 70^\circ$);

— une *parfaite inhibition* des fragments de la zone inférieure car l'eau en contact n'est siphonée que toutes les heures;

— une évolution du basalte de la zone supérieure en *atmosphère humide oxydante*.

En outre, le procédé utilisé permet d'obtenir séparément les divers éléments provenant de l'altération chimique : les éléments *entraînés* par lessivage qui s'accumulent dans le ballon récepteur et les éléments *résiduels* constitués par les fragments de roches évolués *in situ* dans l'extracteur.

L'action de l'eau se traduit dès le début de l'expérience par une extraction importante d'éléments dissous et de produits fins qui rendent le contenu du ballon fortement alcalin (pH 10) et nettement opalescent. Elle se produit régulièrement pendant cinq mois au rythme de 2,5 mg/l. A la fin de l'essai (350 l de lessivage), l'ensemble des produits entraînés représente un poids global de 2,8 g. C'est la phase mobile de l'altération constituée essentiellement (96,5 %) par une suspension colloïdale laiteuse dont les éléments sont amorphes à la diffraction des rayons X et présentent au microscope électronique un faciès finement globulaire.

Pendant ce temps, les fragments de basalte de la cartouche subissent une certaine évolution.

Dans la zone supérieure, on note la formation d'une *croûte ocre-rouille*

sur toutes les surfaces de roche où un film d'eau est retenu temporairement par tension superficielle. Elle semble donc liée à un écoulement très lent d'eau en atmosphère humide. Cette croûte développée sur une épaisseur de 1 à 2 mm représente 160 mg en poids environ. Elle est tendre, friable, très poreuse et ressemble au faciès « pain d'épice » des latérites. Sa courbe de diffraction X montre, par comparaison avec celle du basalte initial, la disparition des raies de l'olivine à 2,46 et 2,77 Å et une nette diminution de l'intensité des raies de l'augite (2,98 et 2,53 Å notamment). Par contre, on commence à soupçonner un début de diffraction à 4,14 et 4,87 Å caractéristiques de la gœthite.

Dans la zone inférieure de la cartouche, l'altération se fait en milieu noyé, périodiquement renouvelé dont le pH déterminé juste avant le siphonage a été suivi régulièrement. Sauf pour les premiers épuisements où il atteint une valeur élevée (9 à 9,5), le pH *se maintient par la suite entre* 7 *et* 8. Les fragments de basalte, initialement noirs et compacts, sont devenus progressivement gris et fragiles, sans individualisation apparente d'oxydes de fer. Dans le même temps, une pellicule blanche s'est déposée uniformément sur toute la paroi de l'extracteur en dessous du niveau du siphon. Ce produit, représentant 60 mg, donne aux rayons X un spectre de *gibbsite* bien cristallisée avec, en particulier, les deux réflexions caractéristiques à 4,81 et 4,34 Å. L'analyse chimique confirme ce résultat en précisant la composition pondérale : Al_2O_3, 69,7 %; H_2O, 30,3 %, ce qui indique une teneur en gibbsite de 88 %.

Afin d'établir le *bilan* général de l'altération engendrée par l'action du lessivage, nous avons dosé dans les différents produits la silice libre et les sesquioxydes amorphes extraits par des réactifs spécifiques : CO_3Na_2 à 2 % pour la silice et l'alumine ([3]); hydrosulfite de sodium pour les oxydes de fer ([4]). De plus, on a déterminé les quantités totales de ces trois éléments contenus dans les produits de lessivage afin de les comparer à celles du basalte initial ([5]). Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau ci-après :

		Éléments « libres » en %			Éléments totaux en %			
		SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	SiO_2.	Al_2O_2.	Fe_2O_3.	H_2O.
Éléments entraînés (ballon)	Produit blanc de lessivage...	23,0	2,3	tr.	51,5	10,1	tr.	17,10
Roche-mère	Basalte initial...	4,0	6,0	6,5	48,30	12,86	12,80	0,42
Éléments résiduels (extracteur)	Croûte rouille...	5,0	12,0	12,0	–	–	–	–
	Basalte altéré (gris).......	3,1	8,8	6,8	–	–	–	–

De cette étude chimique se dégage un certain nombre de faits :

— la presque totalité de la silice, dont 44 % sous forme « libre » est exportée par les eaux de lessivage;

— à l'opposé, le fer ne subit *aucun entraînement*. La décomposition de l'augite et surtout de l'olivine provoque, au sein de la croûte rouille, une libération de fer qui s'accumule sur place et s'individualise sous forme de sesquioxyde amorphe avec début d'évolution en gœthite;

— enfin, sur la totalité de l'alumine « extraite » par l'action de l'eau, une partie (30 %) reste sur place, soit individualisée au sein du basalte altéré sous forme probablement amorphe, soit déposée sur la cartouche et cristallisée en gibbsite (15 %). L'autre partie qui représente 70 % de l'ensemble est entraînée dans le lessivage. Elle contient très peu d'alumine « libre » et se trouve ainsi probablement exportée sous forme « associée » avec la silice. Suivant l'hypothèse émise antérieurement (2), il est vraisemblable en effet que l'hydrolyse des silicates provoque, dans les premières phases tout au moins, une microdivision en unités cristallographiques, puis une évolution en unités amorphes à groupement caractéristique [Si (Al)—O].

En conclusion, un basalte des plateaux soumis expérimentalement à une circulation intense d'eau neutre ou légèrement alcaline s'est décomposé *directement* en silice libre et en hydrates de fer et d'alumine. Dynamiquement, cette altération se traduit par le lessivage de la silice et l'accumulation d'oxydes de fer et d'alumine cristallisée en gibbsite. C'est là un processus pédologique caractéristique de la latéritisation des régions tropicales. Il semble donc qu'on puisse maintenant aborder son étude par voie expérimentale.

(1) A. Oberlin, S. Henin et G. Pedro, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2006.
(2) G. Pedro, *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, C. N. R. S., 10, 1958 (sous-presse).
(3) E. Truog et M. Drosdoff, *IIIe Congrès de la Science du Sol*, Oxford, 1, 1935, p. 92.
(4) B. C. Deb, *J. Soil Sc.*, 1, n° 2, 1950, p. 212.
(5) D'après A. Lacroix, *in* Jung : *Géologie de l'Auvergne*, Paris, 1946, p. 247.

(Laboratoire des sols, C. N. R. A., Versailles.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Premiers résultats sur la variation diurne lunaire de la composante horizontale du champ magnétique terrestre à Tamanrasset.* Note de Mme **Françoise Duclaux** et M. **Rolland Will**, présentée par M. Charles Maurain.

De huit années d'enregistrement à Tamanrasset, on a extrait la variation diurne lunaire de la composante horizontale du champ magnétique terrestre. L'amplitude de cette variation est au maximum de 4γ; elle est plus grande en hiver qu'en été. Les termes diurnes et semi-diurnes sont du même ordre de grandeur.

Nous avons cherché à mettre en évidence la variation diurne lunaire de la composante horizontale à Tamanrasset pendant les années 1948 à 1955 incluse.

La méthode employée a été décrite par J. Egedal [1]. Nous l'avons adoptée, car elle évite la soustraction jour par jour de la variation diurne solaire qu'exige la méthode de Chapman-Miller [2]. Nous n'avions pas la possibilité matérielle d'appliquer cette dernière, et avons jugé que la première méthode donnée par Egedal dans son Mémoire, si elle offrait moins de possibilités de développement, permettait d'aboutir rapidement à des résultats certains.

Les huit années étudiées présentaient des lacunes en 1948, 1950, 1951 et 1952. Nous avons dû supprimer sept mois lunaires sur la totalité des 96 mois. Parmi ces 89 mois restant, nous avons dû faire quelques aménagements dans ceux qui comportaient une ou deux lacunes, en remplaçant une journée manquante par la journée où la lune passait au méridien inférieur à l'heure solaire la plus rapprochée de l'heure correspondante du jour manquant. Onze mois ont été ainsi aménagés, mais une étude comparative entre les résultats donnés par la totalité des mois et ceux que donnent les 78 mois ne comportant aucun aménagement, a montré qu'il était préférable d'utiliser le plus grand nombre de mois, même si certains comportaient des causes d'erreurs qu'on peut, en dernier ressort, considérer comme négligeables.

Il n'a été tenu aucun compte de l'activité géomagnétique, et toutes les journées ont été utilisées.

Les 89 mois étudiés ont été divisés en 29 mois d'hiver, 30 mois d'équinoxes et 30 mois d'été. Ces trois séries sont assez longues pour que les résultats qui en découlent soient valables.

On a calculé les constantes a_1, b_1, a_2 et b_2 du développement :

$$\Delta H = a_1 \sin t + b_1 \cos t + a_2 \sin 2t + b_2 \cos 2t$$

dans lequel t est le temps lunaire. Les résultats sont les suivants :

	a_1.	b_1.	a_2.	b_2.
Hiver	$-0,044$	$-0,340$	$-1,706$	$+0,129$
Équinoxes	$+0,132$	$-0,788$	$-0,431$	$+0,500$
Été	$+0,296$	$-0,114$	$-0,034$	$+0,840$
Totalité	$+0,130$	$-0,415$	$-0,713$	$+0,494$

La comparaison entre la somme heure par heure des harmoniques et les résultats expérimentaux a conduit aux écarts quadratiques moyens suivants :

Totalité : 0,16; hiver : 0,22; équinoxes : 0,27; été : 0,22.

La variation a été mise sous la forme

$$\Delta H = c_1 \sin(t + \alpha_1) + c_2 \sin(2t + \alpha_2).$$

Après application des facteurs d'augmentation suivants : 1,008 pour l'onde diurne et 1,033 pour l'onde semi-diurne, on obtient :

Totalité...... $\Delta H = 0,44 \sin(t - 73^\circ) + 0,99 \sin(2t + 145^\circ) \pm 0,16$
Hiver........ $\Delta H = 0,35 \sin(t + 263^\circ) + 1,77 \sin(2t + 176^\circ) \pm 0,22$
Équinoxes.... $\Delta H = 0,80 \sin(t - 81^\circ) + 0,68 \sin(2t + 131^\circ) \pm 0,27$
Été.......... $\Delta H = 0,32 \sin(t - 23^\circ) + 0,87 \sin(2t + 92^\circ) \pm 0,22$

L'amplitude hivernale est la plus forte; elle atteint 4γ. L'amplitude estivale est la plus faible (2,2γ). Aux équinoxes, elle est égale à 2,4γ. Pour la totalité des huit années, l'amplitude est de 2,5γ. L'onde diurne est, en général, inférieure à l'onde semi-diurne, sauf aux équinoxes où elle lui est supérieure. D'une façon générale, l'amplitude lunaire est très faible, surtout si on la compare à l'amplitude solaire, qui peut atteindre 55γ à Tamanrasset.

(1) J. Egedal, *Communications Magnétiques de l'Institut Météorologique Danois* n° 22.
(2) S. Chapman, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série A, 225, 1926, p. 49-91.

SÉISMOLOGIE. — *Sur une application du principe de Rayleigh à la dispersion des ondes de Love de grande période* (*ondes* G). Note (*) de Mme **Nelly Jobert**, présentée par M. Charles Maurain.

On utilise une méthode basée sur le principe de Rayleigh pour calculer la vitesse de phase des ondes de Love de grande période à la surface de la Terre. On trouve un bon accord avec des résultats expérimentaux concernant l'onde G.

Nous avons déjà calculé d'une façon approchée, en utilisant le principe de Rayleigh, la période d'oscillation (1re classe selon H. Lamb) d'une sphère élastique hétérogène à noyau liquide, pour le mode $n = 2$ (1). On prend pour solution d'essai celle qui convient à une sphère élastique homogène; l'erreur semble très faible.

Le même calcul a été fait pour des valeurs de n plus grandes; la longueur d'onde étant $\Lambda = 2\pi a/[n + (1/2)]$, on obtient une valeur C_1 approchée par excès de la vitesse de phase des ondes de Love :

$$C_1^2 = a^2 \frac{\displaystyle\int_b^a \mu\left[(n+2)(n-1)\,J^2_{n+\frac{1}{2}}(k_0 r) + \left(k_0 r J'_{n+\frac{1}{2}}(k_0 r) - (n+2)\,J_{n+\frac{1}{2}}(k_0 r)\right)^2\right] \frac{dr}{r}}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \displaystyle\int_b^a \rho\, J^2_{n+\frac{1}{2}}(k_0 r)\, r\, dr}$$

a, rayon de la surface de la sphère;
b, rayon de la surface du noyau liquide;

k_0 est tel que $(d/da)(J_{n+(1/2)}(k_0 a)/a^{3/2}) = 0$; $J_{n+(1/2)}(x)$, fonction de Bessel de première espèce, d'ordre $n+(1/2)$;

$\mu(r)$, coefficient de rigidité, en fonction du rayon r;

$\rho(r)$, densité en fonction du rayon r.

Afin d'évaluer la précision de cette méthode pour de grandes valeurs de n, le calcul approché a été fait tout d'abord dans un cas où l'on connaît le résultat exact, les équations du mouvement étant intégrables. Soit

$$\left.\begin{array}{l}\mu = \mu_0 \left(\dfrac{a}{r}\right)^{\frac{5}{2}} \\ \rho = \rho_0 \left(\dfrac{a}{r}\right)\end{array}\right\} W = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = W_0 \left(\frac{a}{r}\right)^{\frac{3}{4}} \qquad \text{pour} \quad b < r < a; \qquad \frac{b}{a} = 0,545.$$

On constate que le principe de Rayleigh donne le résultat avec une erreur très faible, variant de 0,5 % pour $n \sim 14$ ($\Lambda \sim 2800$ km) à 0,2 % pour $n \sim 75$ ($\Lambda \sim 530$ km).

La méthode a ensuite été appliquée aux modèles (A) et (B) de K. Bullen ([2]), ([3]). Le tableau ci-joint donne les valeurs de la vitesse de phase en fonction de la longueur d'onde.

A titre de comparaison, nous avons utilisé les résultats de Y. Satô ([4]) concernant l'onde G. Par une analyse de l'enregistrement, à Pasadena, des ondes G_1 et G_3, du séisme de Nouvelle-Guinée du 1er février 1938, cet auteur a obtenu une suite discontinue de courbes de vitesse de phase possibles. (Cette vitesse de phase est en effet déduite de l'argument, défini à $2k\pi$ près. d'une transformée de Fourier.) Nous avons tiré de ces courbes, pour chaque longueur d'onde du tableau, les trois valeurs possibles (colonnes I, II, III) les plus voisines de la valeur que nous avons calculée. On voit, en comparant les différences pour les grandes longueurs d'onde que seule l'une de ces courbes : (II) est voisine de la courbe calculée pour le modèle (A), l'accord étant moins bon pour le modèle (B).

	C_1 (km/s)		C_{exp} (km/s)			Différence (km/s)		
Λ (km).	(A).	(B).	(I).	(II).	(III).	(I)—(A).	(II)—(A).	(III)—(A).
2857...	6,145	6,02						
2500...	6,03	5,90	–	–	–	–	–	–
2222...	5,91	5,79	–	–	–	–	–	–
2000...	5,81	5,69	–	–	–	–	–	–
1600...	5,61	5,48	5,79	5,62	5,42	0,18	0,01	—0,19
1333...	5,46	5,33	5,58	5,44	5,28	0,12	—0,02	—0,18
1143...	5,34	5,20	5,44	5,29	5,17	0,10	—0,05	—0,17
1000...	5,22	5,10	5,30	5,17	5,07	0,08	—0,05	—0,15
800...	5,07	4,95	5,13	5,04	4,94	0,06	—0,03	—0,13
667...	4,96	4,85	5,00	4,94	4,86	0,04	—0,02	—0,10
533...	4,86	4,75	4,87	4,82	4,77	0,01	—0,04	—0,09

La vitesse de groupe déduite de la courbe calculée pour le modèle (A) est

de 4,45 km/s pour 533 km $< \Lambda <$ 1 200 km (soit une période 110 s $< T <$ 223 s) en accord avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 6 octobre 1958.
(1) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1230.
(2) K. BULLEN, *An Introduction to the Theory of Seismology*, p. 218.
(3) K. BULLEN, *M. N. R. A. S., Geoph. Suppl.*, 1950, p. 50.
(4) T. SATÔ, *Bull. Seism. Soc. of Amer.*, 48, 1958, p. 231.

OCÉANOGRAPHIE. — *Description d'un appareil pour l'étude hydrologique de certains milieux marins benthiques.* Note (*) de M. **HENRI DANOY** et Mlle **ARMELLE KERNÉIS**, transmise par M. Louis Fage.

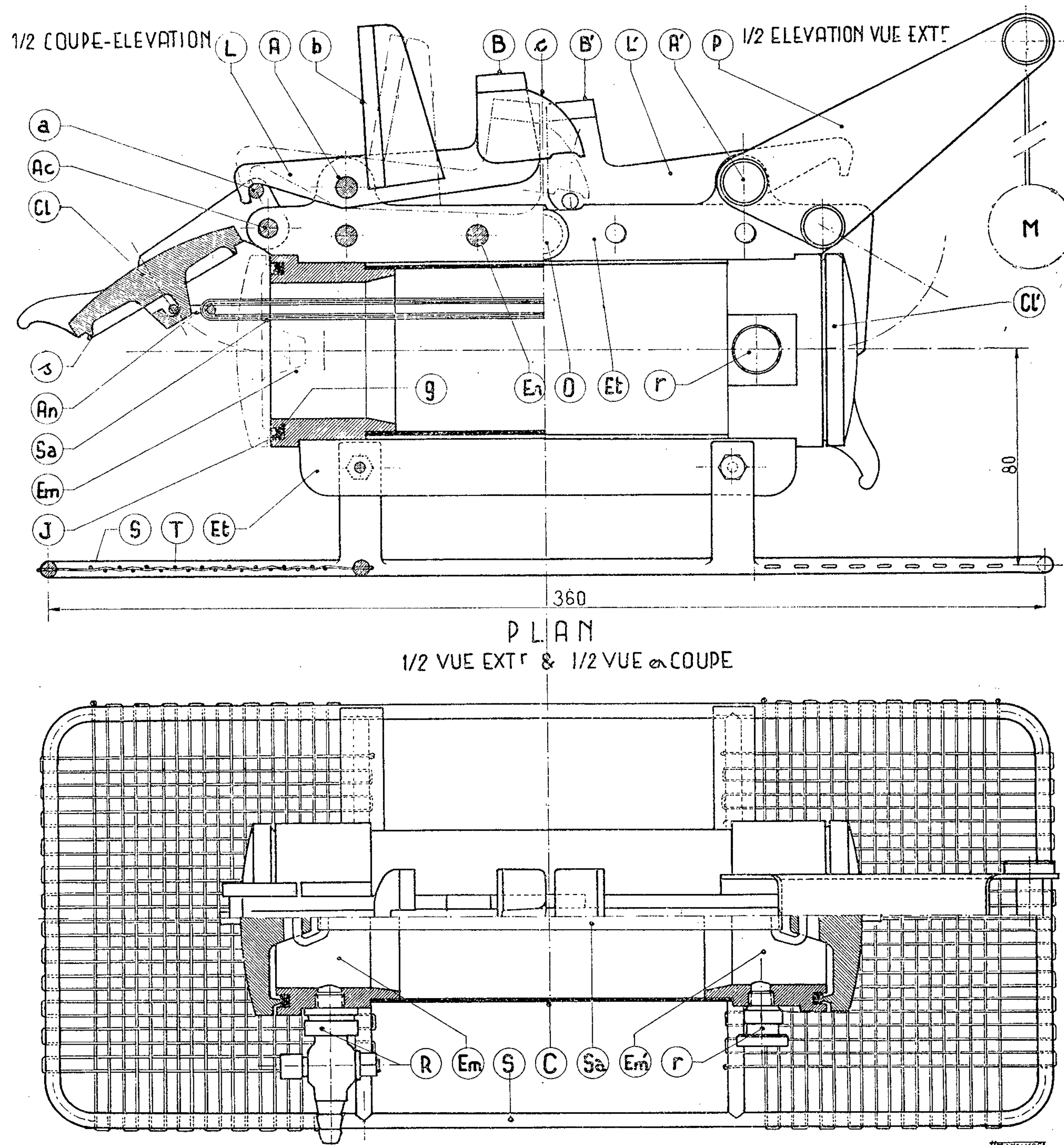
Intéressés par l'étude des caractéristiques hydrologiques des herbiers de Posidonies, nous nous sommes heurtés à quelques difficultés en ce qui concerne le prélèvement des échantillons d'eau de mer. Il était nécessaire, en effet, de prélever l'eau au sein même de l'herbier, entre les feuilles de Posidonies qui constituent une prairie au-dessus des rhizomes surélevés en « mattes ».

Nous avions à notre disposition les bouteilles à renversement classiques; celles-ci exigent, pour se renverser, une marge de hauteur trop grande au-dessus du fond : l'eau recueillie serait celle qui surmonte l'herbier. Nous avons donc imaginé une bouteille à clapets pouvant descendre jusqu'au fond. De plus, si la bouteille, une fois au fond, restait verticale, les feuilles rubanées de Posidonies, risqueraient de rentrer dans le cylindre et de gêner la fermeture. Nous avons donc fait en sorte que la bouteille puisse se poser à l'horizontale, après une descente verticale, pour que la circulation d'eau se fasse normalement. D'autre part, les feuilles sur lesquelles arrive la bouteille sont légèrement écartées par un socle fixé à l'engin, et pourvu d'un grillage.

L'appareil a une contenance d'un demi-litre. Le corps même de la bouteille est formé par un cylindre (C), prolongé par deux embouts (Em, Em'), plus épais. Deux étriers (Et, Et') soudés, portent tout le système de fermeture, à savoir : deux clapets (Cl, Cl'), à saillie circulaire (*s*) venant s'adapter dans la gorge (*g*) des embouts; deux leviers (L, L') synchronisés, le levier supérieur agissant sur l'inférieur grâce à un crochet (*c*). Les clapets, maintenus sous tension par un élastique passant à l'intérieur de la bouteille, sont retenus ouverts par les leviers au niveau d'attaches (*a*). Un câble est fixé, entre les étriers, en O. Un contrepoids (M) suspendu à la potence (P) permet une descente verticale de la bouteille. Lorsque le contrepoids touche le fond, la bouteille prend automatiquement une position hori-

zontale, sur le fond, le socle (S) grillagé écartant légèrement les feuilles. Deux robinets, à eau (R) et à air (*r*) permettent le vidage de la bouteille.

Les prises d'eau au fond, se font lorsque la bouteille s'est posée horizontalement. Un messager lancé le long du câble vient frapper sur les



butées (B, B′) des leviers : ceux-ci pivotant autour des axes (A, A′) libèrent les clapets qui se ferment brutalement. Éventuellement, l'engin peut marcher à la verticale au-dessus du fond : le messager, le long du câble, vient frapper la butée (*b*) du levier supérieur, qui entraîne l'autre grâce aux crochets (*c*). On pourra invoquer le phénomène de turbulence qui provoquerait un brassage de l'eau, au moment où la bouteille touche le fond et en conséquence fausserait les observations faites sur l'eau captée.

Effectivement, la descente de la bouteille provoque un certain remous qu'on a pu observer en plongée, mais le calme de l'eau ambiante se rétablit assez vite ainsi que le montre l'expérience suivante, réalisée dans le but de vérifier la validité des prises d'eau effectuées avec la bouteille :

En un même lieu, et au même instant, nous avons fait des prises d'eau, d'une part, par siphonage à l'aide d'un tuyau de caoutchouc posé en plongée dans l'herbier et, d'autre part, avec la bouteille. Dans cette dernière prise d'eau, nous avons envisagé deux cas : l'un consistant à envoyer le messager, aussitôt que l'engin est posé au fond, l'autre en envoyant le messager quelques instants après la mise en place de l'appareil (2 mn environ). Voici, à titre d'exemple, quelques résultats obtenus relatifs au dosage de l'oxygène dissous :

Prises d'eau dans un herbier à 6 m de profondeur le 26 août 1958 à 19 h 30 mn.

Prise d'eau par siphonage	7,75 mg/l
» par la bouteille, envoi retardé du messager	7,79 »
» » » , envoi immédiat du messager	7,93 »

La bouteille fournit donc des résultats parfaitement valables lorsqu'on attend que le remous qu'elle provoque à la descente se soit calmé.

Expérimentée à de faibles profondeurs (jusqu'à 10 m) elle s'est toujours fort bien déclenchée, étant très sensible à la pression du messager, même quand l'irrégularité du fond ne lui permet de prendre qu'une position subhorizontale.

L'appareil décrit récemment par Fjarlie ([1]), fort bien conçu, n'a pas une maniabilité comparable, dans le cas de l'herbier, à l'engin décrit ici et ne permet pas des prises d'eau au contact même du fond, du fait qu'il ne peut ni se coucher ni éviter la pénétration des corps étrangers. Notre modèle, robuste et facile à construire, à socle amovible, pourra être utilisé commodément dans d'autres milieux, particulièrement dans les grottes.

(*) Séance du 18 octobre 1958.

([1]) R. L. I. FJARLIE, *Sears Foundation for Marine Research*, 12, n° 1, 1953, p. 21-30, 5 figures.

PALÉOBOTANIQUE. — *Nouvelle classification des Lépidophytes du Primaire connues en empreintes.* Note de Mme **PAULE DANZÉ-CORSIN**, transmise par M. Paul Corsin.

Lors d'une récente étude des flores lépidodendroïdes du Culm ([1]), j'avais proposé une classification des Lépidophytes du Primaire basée en grande

partie sur la disposition des feuilles autour de la tige, distinguant deux grands groupes : les Prélépidophytales à feuilles pseudoverticillées et les Lépidophytales à feuilles spiralées. De nouvelles découvertes au sujet du genre *Lepidodendropsis* m'ont amenée à réviser cette classification et à limiter la famille des Lépidodendropsidacées qui s'est révélée trop hétérogène et doit de ce fait être retirée des Prélépidophytales. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer ([2]), le genre *Lepidodendropsis* ne comprend pas de formes montrant une cicatrice foliaire. Le nouveau genre *Prelepidodendron*, qui s'en distingue par la présence d'une telle cicatrice, doit être rapproché des vrais Lépidodendrons. Par contre, *Lepidodendropsis*, voisin du *Sublepidodendron*, montre des affinités nettes avec les Ulodendrons puisqu'il possède un arc foliaire à la place de la cicatrice foliaire. C'est pourquoi je ferai entrer dans les Lépidodendracées le *Prelepidodendron*, type de la tribu des Prélépidodendracées, tandis que la tribu des Lépidodendropsidacées, avec *Lepidodendropsis* comme genre type, fera partie des Ulodendracées. Le genre *Sublepidodendron*, malgré son nom, sera rangé dans les Ulodendracées à côté du genre *Ulodendron*. Dans ces conditions, la classe des Prélépidophytales ne comprend que les trois familles : Drépanophycacées, Protolépidodendracées et Archæosigillariacées. Quant aux Lépidophytales, je les diviserai en six familles car il me semble qu'il est nécessaire d'adjoindre aux cinq familles distinguées par Gothan ([3]), c'est-à-dire aux Lépidodendracées, Ulodendracées, Bothrodendracées, Cyclostigmacées et Sigillariacées, la famille des Pinakodendracées. Le genre *Pinakodendron*, en effet, ne peut faire partie des Cyclostigmacées où on le range généralement car il ne possède pas, comme *Cyclostigma*, de cônes fructifères terminaux mais des sporanges sur la face supérieure de ses feuilles fertiles.

La classification des Lépidophytes du Primaire ([4]) sera donc la suivante :

1. PRÉLÉPIDOPHYTALES. — Lépidophytes primitives dont les tiges portent ou non des ébauches de coussinets foliaires disposés généralement selon un ordre verticillé. Feuilles simples ou bifurquées, courtes ou même réduites à des épines. Pas de strobiles mais des sporanges portés à la face supérieure de feuilles non modifiées.

a. Drépanophycacées. — Plantes herbacées dont les tiges, sans coussinets foliaires, sont couvertes, soit d'épines, soit de feuilles simples linéaires. Du Silurien supérieur au Dévonien inférieur.

Exemple : *Drepanophycus* Göppert, *Baragwanathia* Lang et Cookson.

b. Protolépidodendracées. — Plantes herbacées à tiges couvertes de coussinets foliaires plus ou moins nets, disposés en verticilles alternes. Cicatrices foliaires généralement confuses montrant parfois deux traces longitudinales. Feuilles courtes et bifurquées. Dévonien moyen et supérieur.

Exemple : *Protolepidodendron* Krejci, *Barrandeina* Potonié et Bernard (?).

c. Archæosigillariacées. — Plantes arborescentes. Coussinets ou cicatrices foliaires, avec faisceau vasculaire unique, surmontés d'une ligule. Feuilles petites, simples, dilatées à la base. Fructifications inconnues. Du Dévonien moyen au Dinantien.

Exemple : *Archæosigillaria* Kidston, *Archæosigillariopsis* Gothan.

2. Lépidophytales. — Lépidophytes arborescentes dont les tiges sont généralement couvertes de coussinets foliaires portant une cicatrice foliaire ou une marque équivalente qui montre l'attache d'une feuille toujours simple et linéaire.

a. Lépidodendracées. — Plantes dont les tiges sont couvertes de coussinets foliaires à l'intérieur desquels on distingue une cicatrice foliaire surmontée d'une ligule, avec cicatricule centrale généralement entourée de parichnos. Feuilles courtes linéaires. Cônes terminaux. Du Dinantien au Permien inférieur.

α. *Prélépidodendracées.* — Lépidodendracées primitives à tiges couvertes de coussinets disposés en verticilles alternes. Dinantien.

Exemple : *Prelepidodendron* P. Danzé.

β. *Eu-lépidodendracées.* — Lépidodendracées dont les coussinets foliaires sont disposés selon un ordre spiralé autour de la tige. Du Dinantien au Permien inférieur.

Exemple : *Lepidodendron* Sternberg, *Lepidophloios* Sternberg.

b. Ulodendracées. — Plantes à tiges couvertes de coussinets ne portant pas de cicatrice foliaire mais un arc foliaire. Pas de ligule. Feuilles courtes, élargies à la base. Fructifications inconnues. Du Dinantien au Westphalien.

α. *Lépidodendropsidacées.* — Ulodendracées primitives à tiges couvertes de coussinets foliaires disposés en verticilles alternes. Dinantien.

Exemple : *Lepidodendropsis* Lutz.

β. *Eu-ulodendracées.* — Ulodendracées à coussinets foliaires spiralés. Du Dinantien au Westphalien.

Exemple : *Ulodendron* Lindley et Hutton, *Sublepidodendron* (Nath.) Hirmer.

c. Bothrodendracées. — Plantes dont les tiges sont couvertes, dans leur jeune âge, de coussinets foliaires qui disparaissent rapidement pour laisser place à une surface plus ou moins ridée, sur laquelle sont disposées en quinconce de très petites cicatrices foliaires surmontées d'une ligule et portant à leur intérieur une cicatricule entourée de parichnos. Feuilles petites et deltoïdes. Cônes terminaux. Du Dinantien au Westphalien supérieur.

Exemple : *Bothrodendron* Lindley et Hutton, *Porodendron* Zalessky, *Sterzelia* Gothan.

d. Cyclostigmacées. — Plantes à tiges portant des cicatrices foliaires de petite taille, plus ou moins éloignées les unes des autres, disposées en ordre

spiralé ou parfois verticillé. Une seule cicatricule allongée verticalement. Pas de ligule. Feuilles longues. Cônes terminaux. Du Dévonien supérieur au Dinantien.

Exemple : *Cyclostigma* Haughton, *Leptophlœum* Dawson.

e. Pinakodendracées. — Plantes dont les tiges portent en quinconce de petites cicatrices foliaires éloignées les unes des autres et ne montrant qu'une seule cicatricule. Feuilles courtes. Pas de cônes terminaux mais des sporanges fixés à la face supérieure de feuilles transformées en sporophylles. Westphalien inférieur.

Exemple : *Pinakodendron* Weiss.

f. Sigillariacées. — Plantes dont les tiges, cannelées ou non, portent des cicatrices foliaires disposées en verticilles alternes ou en spirales surbaissées. Cicatrices surmontées d'une ligule et montrant une cicatricule centrale entourée de parichnos. Feuilles assez grandes mais étroites. Cônes pédonculés portés en couronne par le tronc. Du Carbonifère au Permien.

Exemple : *Sigillaria* Brongniart.

Une vue générale sur l'ensemble de ces Lépidophytes amène une remarque. Chez les plus anciennes d'entre elles, c'est-à-dire celles qu'on rencontre au Dévonien supérieur et au Culm, les coussinets ou cicatrices foliaires sont disposés selon un ordre généralement pseudo-verticillé. C'est le cas pour les Prélépidophytales (et, en particulier, pour *Protolepidodendron*), pour les Cyclostigmacées et aussi pour les Prélépidodendracées et les Lépidodendropsidacées qui sont respectivement les formes primitives des Lépidodendracées et des Ulodendracées. Le caractère verticillé chez les Lépidophytes est donc un caractère primitif qui a rapidement disparu au Westphalien, période privilégiée pour ces plantes qui montrent alors des coussinets foliaires ou des cicatrices disposés autour de la tige selon des hélices foliaires plus ou moins développées.

(1) P. Danzé-Corsin, *Bull. Soc. Bot. Nord*, 11, fasc. 1, 1958, p. 39-54.

(2) P. Danzé-Corsin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 950.

(3) W. Gothan, *Lehrbuch der Paläobotanik*, 1954, p. 204.

(4) A l'exception des Lycopodiales (*Selaginellites*, *Lycopodites*).

(*Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE AGRICOLE. — *Les acides aminés du sol et leurs variations.* Note (*) de MM. **Jules Carles, Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les différents sols contiennent à peu près toujours les mêmes acides aminés, mais ces acides varient beaucoup dans leurs proportions. Leur évolution et leurs transformations se feraient plus vite en présence de fumier et surtout dans un climat plus chaud.

Il n'existe pas dans le sol d'acides aminés libres, sauf dans le voisinage immédiat des racines qui en libèrent un certain nombre, les Légumineuses surtout [1]. Si ces amino-acides ou ceux qui proviennent de la décomposition des débris végétaux ne sont pas immédiatement utilisés par les bactéries, ils entrent rapidement en composition. On admet aujourd'hui [2] qu'au lieu de se polymériser en protéines, ils formeraient une combinaison avec des corps phénoliques [3]. Cette Note peut être considérée comme une contribution préliminaire à l'étude de la structure chimique des acides humiques. Elle est une sorte de sondage pour essayer de voir si les différences dans la nature du sol sous différents climats, si les apports prolongés d'engrais organiques ou minéraux entraînent des variations dans les acides aminés livrés à l'hydrolyse.

Nos échantillons proviennent surtout de la région toulousaine, mais aussi des Landes, du Centre de Recherches de l'Institut national de la Recherche Agronomique à Versailles, de l'École d'Agriculture de Grignon, d'Afrique enfin, climats humides de Guinée (Kyndia) et du Cameroun (Nyombé), climat sec du Sénégal (Bambey). Pour certains d'entre eux nous avons pu obtenir le même sol enrichi en fumier ou en engrais minéraux pendant 10 ans, 30 ans ou même 50 ans, en même temps que le témoin qui n'avait rien reçu.

20 g de terre furent placés dans 60 ml de ClH 6 N et l'hydrolyse faite à l'ébullition pendant 12 h. Les acides aminés ainsi libérés furent alors isolés et chromatographiés.

Voici, par ordre moyen d'importance, les acides aminés rencontrés dans les différentes terres analysées : la leucine, l'alanine, la valine, la lysine, le glycocolle, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la thréonine, la sérine, la β-alanine, la proline, l'acide γ-amino-butyrique, la phénylalanine, la tyrosine, l'acide diamino-pimélique, l'arginine, l'hydroxyproline, l'ornithine, l'acide amino-adipique et l'histidine. A ces 20 acides aminés pratiquement constants dans le sol, il faut en ajouter au moins deux autres qui sont très fréquents sans être abondants, l'un qui se situe un peu plus loin que l'arginine et ce pourrait être l'histamine, et l'autre qui se juxtapose à l'acide γ-amino-butyrique et qui n'est pas l'acide α-amino-butyrique que Bremmer a pourtant trouvé dans les sols anglais [4]. Notre liste est par ailleurs très voisine de celle de Bremmer, et, comme lui, nous n'avons guère trouvé d'amino-acides soufrés ni de tryptophane, car ces aminoacides résistent mal à l'hydrolyse.

Des différences assez nettes apparaissent entre les sols témoins et les sols avec fumier. On voit augmenter dans ceux-ci la proportion de l'acide diamino-pimélique qui témoigne d'une plus grande abondance des bactéries. Augmentent aussi la leucine et la valine, la proline et l'acide γ-amino-butyrique, les aromatiques, tyrosine et phénylalanine, et les alcalins, surtout la lysine; diminuent en revanche les acides aspartique et gluta-

mique, la sérine, le glycocolle et l'alanine. Il est curieux de constater que cette liste des acides aminés dont la proportion diminue est celle des acides-clés, ceux à partir desquels se forment tous les autres, ceux qui se forment directement à partir du cycle citrique, du cycle des pentoses ou de la glycolyse.

Nous avons cherché à voir s'il existait d'autres variations systématiques des acides aminés en fonction du pH, des engrais, du rapport C/N, du climat, etc. Les plus nettes différences proviennent du climat.

Les terres du climat tropical humide, très riches en matière organique surabondent en lysine; avec elle ont nettement augmenté l'arginine, la leucine, l'acide γ-amino-butyrique, l'acide diamino-pimélique, la phényl-alanine et la tyrosine. En revanche, la sérine et la thréonine disparaissent, tandis que le glycocolle, l'alanine, l'acide aspartique et l'acide glutamique diminuent considérablement.

Il est intéressant de noter que ce sont exactement les mêmes acides aminés déjà signalés, et qu'ils varient dans le même sens que les sols avec fumier par rapport aux sols sans fumier, mais en exagérant les écarts. Cependant, dans le sol tropical sec, qui est très pauvre en matière organique, l'exagération ne touche guère que les acides aspartique et glutamique. Il semble donc que l'abondance de matière organique ait une certaine importance et ceci est à rapprocher du fait que les terres à fumier sont plus riches en matière organique.

L'influence essentielle semble pourtant venir du climat. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tenté une comparaison générale de tous les sols analysés en y incluant les analyses des sols anglais par Bremmer ([4]). Dans les sols anglais sont nettement plus abondants les acides aspartique et glutamique, l'alanine, le glycocolle, la thréonine et la sérine et moins abondants la lysine, l'arginine, la tyrosine, la β-alanine, l'acide γ-amino-butyrique et l'acide diamino-pimélique. Pour ne donner qu'un exemple, huit acides aminés sont plus importants que la lysine dans les sols anglais, à savoir par ordre d'importance, la leucine, le glycocolle, l'alanine, la valine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la sérine et la thréonine. Dans la région parisienne, la lysine dépasse la sérine et la thréonine pour devenir septième. Dans la région toulousaine, elle dépasse les acides aspartique et glutamique et même le glycocolle qui a beaucoup baissé, pour devenir quatrième. Dans la région tropicale, elle rivalise avec la leucine pour la première place.

Les raisons de ces variations ne sont pas claires : il semblerait pourtant que l'on puisse parler d'une évolution des acides aminés que le fumier et la chaleur rendraient plus rapide, d'où l'importance prise par les acides aminés plus complexes, par les aromatiques, par les acides décarboxylés comme la β-alanine et l'acide γ-amino-butyrique.

Quoi qu'il en soit, ces différences constatées entre les sols nous ren-

seignent sur l'évolution et les transformations des acides aminés et sur leurs relations. Nous constatons l'interdépendance de certains d'entre eux : la proline augmente d'abord avec le climat plus chaud, puis disparaît dès que l'acide glutamique a fortement diminué; la valine montre la même dépendance vis-à-vis de l'alanine, etc.

Il est possible enfin que ces constatations nous aident à nous faire une plus juste idée de la situation des acides aminés dans le sol. De telles variations sont incompatibles avec leur existence sous forme de protéines, car celles-ci ont ordinairement une organisation assez précise et des proportions assez régulières d'acides aminés, mais elles concordent assez bien avec la conception admise aujourd'hui que, dans les acides humiques, les acides aminés seraient surtout liés à des corps phénoliques, ce qui permettrait de larges variations individuelles. Et nous en arrivons à penser que les fumures organiques et surtout le climat plus chaud augmenteraient peut-être le nombre de ces dérivés phénoliques tout en diminuant la dimension des groupements d'acides aminés qui se fixent sur eux.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) CH. DEHAY et M. CARRÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 336.
(2) J. POCHON et H. DE BARJAC, *Traité de Microbiologie des sols*, Dunod, 1958.
(3) W. FLAIG, *VIe Congr. Intern. Sc. Sol.*, Paris, II, 10, 1956, p. 471.
(4) J. M. BREMMER, *J. Agric. Sc.*, 46, 1955, p. 247 et 47, 1957, p. 352, etc.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse et Station Agronomique de l'O. N. I. A.*)

CYTOLOGIE. — *Découverte chez le Scorpion* Euscorpius flavicaudis *d'une nouvelle ultrastructure mitochondriale*. Note de M. **JEAN ANDRÉ**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le chondriome des éléments génitaux du Scorpion mâle *Euscorpius flavicaudis* subit, pendant la spermatogenèse, de profondes modifications amenant successivement la formation : 1° de chondriosomes cupuliformes à *cristæ* anastomosées en gâteau de cire, pour lesquelles est proposé le nom de *culichondries*; 2° de *chondriosphères* dont les *cristæ* sont anastomosées dans les trois plans de l'espace.

E. B. Wilson a montré (1), (2), (3) que chez les Scorpions, le comportement du chondriome durant la spermatogenèse présentait des particularités inhabituelles pouvant se ramener à deux types, le type *Opisthacanthus* à *chondriosphères*, et le type *Centrurus* à *anneau mitochondrial*. Dans les deux cas, les mitochondries petites, nombreuses et dispersées de la spermatogonie, se soudent pour donner des corps volumineux : chondriosphères, peu nombreuses, ou anneau, unique. Il était intéressant de rechercher à l'aide du microscope électronique si ces énormes chondriosomes

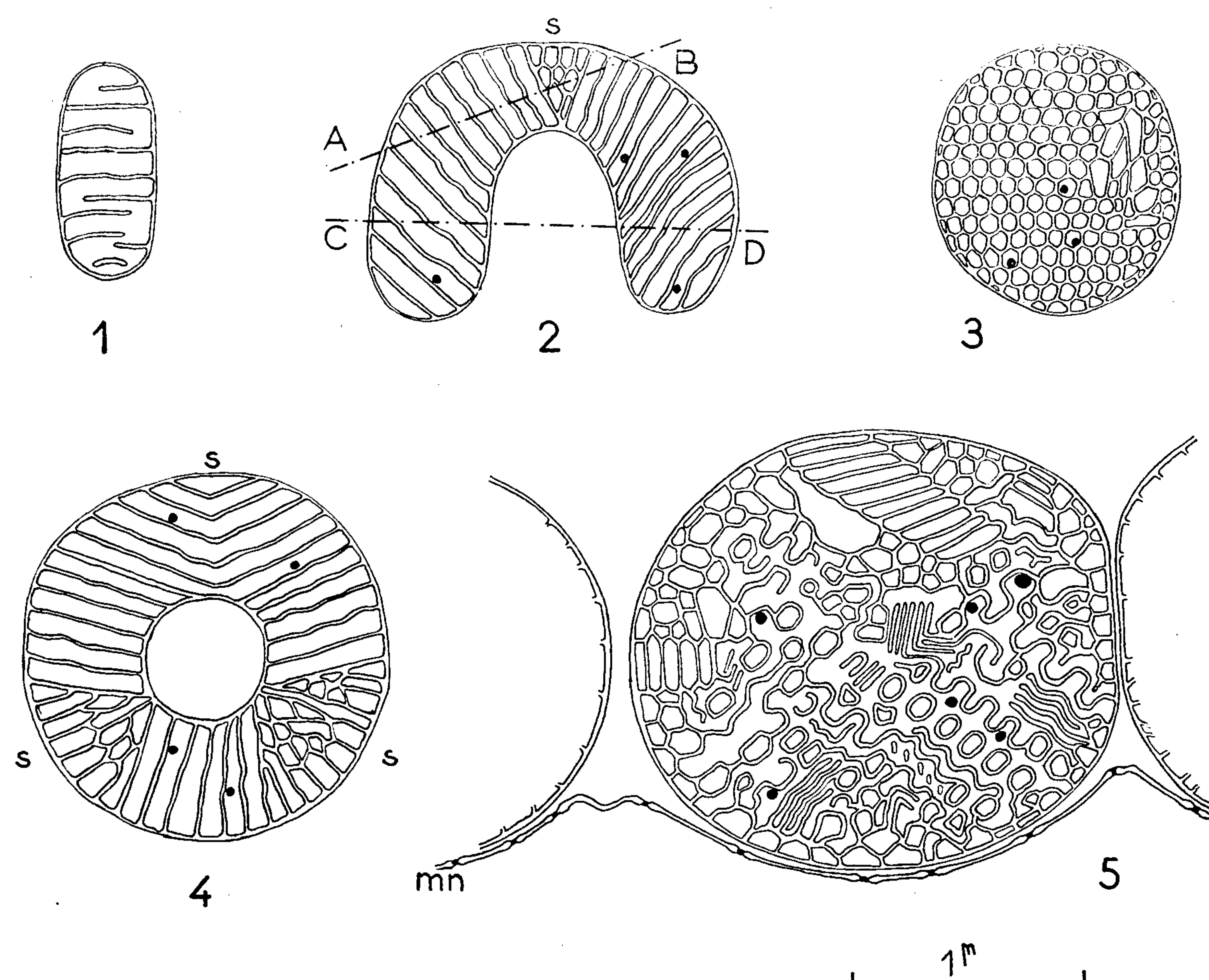
possédaient l'ultrastructure des mitochondries banales. L'objet de cette Note est de décrire le premier des deux types, la *chondriosphère* de Wilson, qui a été retrouvée chez un Scorpion de France, *Euscorpius flavicaudis* de Geer.

Le testicule a été disséqué, tronçonné, fixé à l'acide osmique selon Sjöestrand, puis inclus au méthacrylate de méthyle. Les coupes ultrafines ont été examinées aux microscopes Trüb-Täuber de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, et R. C. A. de l'Institut de Recherches sur le Cancer de Villejuif.

Les spermatogonies possèdent des mitochondries en bâtonnets d'ultrastructure classique ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) (*fig.* 1). Au cours de la croissance du spermatocyte, ces mitochondries modifient leurs *cristæ* et fusionnent, pour donner un nombre restreint [24, selon Sokolow ([8]) et Wilson] de chondriosomes nouveaux de grande taille (2 μ) interprétés comme des sphères par Wilson, comme des anneaux par Sokolow. Les coupes ultrafines montrent, qu'en réalité, elles ont la forme de cupules (*fig.* 2). Les *cristæ*, à l'origine plates dans la gonie, se sont ondulées de telle manière que les ondulations de deux *cristæ* voisines s'opposent, puis finissent par s'unir. En même temps, le volume occupé par la matrix diminue, et ce chondriosome cupuliforme possède un réseau de *cristæ* disposées comme la cire d'un rayon d'abeilles (*fig.* 3), tandis que sa matrix est contenue dans les tubes de ce réseau hexagonal, tubes qui rayonnent vers le centre de la cupule (*fig.* 4). Cette ultrastructure nouvelle justifie l'appellation de *culichondrie* ([12]) que je propose pour ce chondriosome cupuliforme. Les coupes présentent en général des zones où l'ordonnance régulière des *cristæ* disparaît (*s*, *fig.* 2 et 4). Il s'agit vraisemblablement des zones de soudure des mitochondries goniales. Sur les coupes équatoriales (*fig.* 4), on peut souvent en compter trois, ce qui laisse à penser que chaque culichondrie est formée de la soudure d'au moins trois mitochondries, chacune étant représentée par un champ régulier de *cristæ*.

Pendant les divisions méiotiques, de nouvelles transformations s'opèrent. Le fond de la cupule s'amincit tandis que ses bords s'épaississent au point de se rejoindre en refoulant peu à peu le contenu cytoplasmique de la coupe. Pendant ce temps, le volume de la matrix diminue encore tandis que l'ensemble s'arrondit, comme sous l'effet d'une turgescence. Finalement, la spermatide possède des mitochondries sphériques pour lesquelles est justifié le terme de *chondriosphères* forgé par Wilson. Ces chondriosphères sont étroitement appliquées sur le noyau où elles s'incrustent plus ou moins (*fig.* 5). Le réseau hexagonal des *cristæ* de la culichondrie a subi un nouveau tassement qui a ondulé ses parois dans le sens de la longueur. Les sommets des ondulations se rejoignant découpent alors le tube rectiligne de matrix de la culichondrie en un chapelet irrégulier, les chapelets

voisins se courbant et s'intriquant de telle sorte que l'ordonnance régulière de la culichondrie disparaît. Ce bouleversement architectural des *cristæ* est accompagné d'une augmentation importante de leur épaisseur (250-300 Å). Ce fait rend plus aisé l'observation de leur raccordement avec la double membrane limitant le chondriosome, question toujours en discussion. Ainsi que nous l'avons déjà montré chez un Mollusque ([9]), les *cristæ* sont des dépendances du feuillet interne de la membrane externe qui s'inter-



1, mitochondrie spermatogoniale; 2, culichondrie en coupe méridienne; 3, coupe AB; 5, coupe CD; 5, chondriosphère. *s'*, zone de soudure présumée; *mn*, membrane nucléaire.

rompt aux points de jonction avec elles pour leur donner naissance. Finalement, la chondriosphère est une sphère de 2 μ limitée par une double membrane dont le feuillet interne se réfléchit vers l'intérieur pour donner des cloisons richement anastomosées dans les trois plans de l'espace, selon un enchevêtrement où il reste peu de place pour la matrix. Les coupes fines en donnent les images les plus variées : cercles, ondulations, chapelets, droites parallèles, etc. (*fig.* 5).

Ainsi, de la spermatogonie à la spermatide, on assiste à une concentration du matériel mitochondrial qui se groupe en un petit nombre de gros chondriosomes très denses. Au cours de cette évolution, le volume de la matrix par rapport à celui des cloisons diminue, sa densité « électro-

nique » augmente, et il y apparaît les forts granules opaques bien connus dans beaucoup de mitochondries ([4]), ([6]), ([10]). Parallèlement, les *cristæ* deviennent plus nombreuses et leur architecture se complique prodigieusement. Enfin, la mitochondrie prend la forme sphérique qui est celle du moindre volume pour une quantité de substance donnée.

Il ne fait pas de doute que la signification physiologique de cette morphologie sera mieux comprise quand sera mieux connue l'architecture macromoléculaire des différentes parties qui composent une mitochondrie. Néanmoins, il est possible de remarquer dès maintenant que, au moment où la cellule germinale du Scorpion se dépouille de la majeure partie de son volume pour donner le spermatozoïde, tout se passe comme si le matériel mitochondrial subissait un tri ne laissant plus guère subsister que ses membranes et les granules de la matrix. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle c'est là qu'est fixé l'équipement enzymatique mitochondrial.

([1]) E. B. Wilson, *Proc. Nat. Acad. of Sc.*, 2, 1916, p. 321.
([2]) E. B. Wilson, *J. Morphol.*, 52, 1931, p. 429.
([3]) E. B. Wilson, et A. W. Pollister, *J. Morphol.*, 60, 1937, p. 407.
([4]) G. E. Palade, *Anat. Rec.*, 114, 1952, p. 427.
([5]) G. E. Palade, *J. Hist. Cyt.*, 1, 1953, p. 188.
([6]) F. S. Sjöestrand et J. Rhodin, *Exp. Cell Res.*, 4, 1953, p. 426.
([7]) F. S. Sjöestrand et V. Hanzon, *Exp. Cell Res.*, 7, 1954, p. 393.
([8]) I. von Sokolow, *Archiv für Zellforsch.*, 9, 1913, p. 27.
([9]) J. André, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 208.
([10]) J. Rhodin, *Correlation of ultrastructural organisation* ..., Stockholm, 1954.
([11]) P. Siekevitz et M. L. Watson, *J. Biophysic. Biochem. Cyt.*, 2, 1956, p. 653.
([12]) De Κύλη : coupe à boire.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effets psycho-physiologiques de la psilocybine*. Note de MM. **Jean Delay, Pierre Pichot**, Mlle **Thérèse Lempérière** et M. **Pierre Nicolas-Charles**, présentée par M. Roger Heim.

La psilocybine, principe actif du *Psilocybe mexicana* Heim, administrée à la dose de 10 mg à quatre sujets normaux et à quatorze malades mentaux a produit des manifestations hallucinatoires, oniroïdes, des reviviscences d'événements à forte charge affective, des modifications de l'humeur. Ces manifestations sont variables d'un sujet à l'autre. La psilocybine est une drogue psychotrope à action psychodysleptique.

Nous présentons les premiers résultats de l'expérimentation clinique, sous observation médicale systématique, des effets de la psilocybine, principe actif isolé par A. Hofmann et ses collaborateurs du champignon *Psilocybe mexicana*, dont la détermination et la culture ont été réalisées par

R. Heim [1], [2], [3] qui en a vérifié les effets sur lui-même, ainsi que V. P. et R. G. Wasson [4].

La psilocybine appartient à un groupe de drogues pour lequel nous avons proposé le terme de « psychodysleptique » [5]. Parmi ces drogues, le haschich, la mescaline et le LSD 25 sont jusqu'à présent les mieux connues. L'intérêt de leur étude est double. D'une part, elles sont susceptibles chez les sujets normaux de provoquer des « model psychosis » ou psychoses artificielles, dont l'analyse peut nous éclairer sur la nature, le mécanisme et la structure de certains troubles mentaux. D'autre part, leur effet sur divers types de malades a pu en faire préconiser l'emploi thérapeutique en psychiatrie, soit pour faciliter la reviviscence de souvenirs à forte charge émotionnelle, soit pour modifier dans un sens favorable le rapport affectif ou la tonalité de l'humeur. C'est dans ces perspectives que nous avons administré de la psilocybine à quatre sujets normaux volontaires, puis à quatorze malades mentaux de types divers. Tous les sujets, quel que soit leur poids corporel, ont absorbé une dose de 10 mg. Les voies sub-linguale et sous-cutanée se sont montrées d'une égale efficacité. Il a été possible de confirmer dans un cas que psilocybine et champignon sec avaient une activité qualitativement semblable. Un temps de latence de 30 à 60 mn succède à l'administration de la drogue. Les premiers symptômes sont surtout neuro-végétatifs. L'acmé des manifestations s'étend de la deuxième à la quatrième heure. Puis des perturbations discrètes persistent pendant quelques heures, exceptionnellement plusieurs jours, avant le retour à l'état antérieur.

1. Réactions psychologiques. — 1° Chez un sujet normal (sur quatre) et chez deux malades mentaux (sur quatorze) nous n'avons observé pratiquement *aucune réaction*. Les facteurs qui nous semblent en cause sont : *a*. le poids corporel; *b*. la variation de susceptibilité individuelle chez les sujets normaux; *c*. l'ancienneté de l'évolution pathologique chez les malades. Chez le sujet normal, la réaction se réduisit à un léger malaise rappelant l'état post-ébrieux. Les deux malades présentaient une affection mentale passée à la chronicité, et leur affectivité apparaissait très émoussée. Nous avions antérieurement constaté des faits analogues avec la mescaline et le LSD 25.

2° *L'action hallucinogène* de la psilocybine est inconstante. Chez les sujets normaux elle a été forte dans un cas, plus discrète dans deux. Elle n'a été notée que chez une seule malade. Chez les sujets normaux, à la dose utilisée, les phénomènes psycho-sensoriels ont un caractère plus hallucinosique qu'hallucinatoire, car ils restent toujours critiqués. Il s'agit de visions colorées, réalisant des dessins géométriques mouvants, mais aussi d'hallucinations auditives non verbales. Chez un sujet normal, probablement en raison d'une prédisposition individuelle, ces manifestations

auditives ont été plus marquées que les manifestations visuelles. La plupart du temps, il s'agit d'ailleurs d'illusions, prenant appui sur des stimulus du milieu ambiant. Les couleurs et les bruits prennent une esthésie particulière, voire un caractère esthétique; les objets du champ visuel, tels que les visages des spectateurs, se déforment, ces illusions étant favorisées par la demi-obscurité. Chez la seule malade présentant de tels phénomènes — une mélancolique — il s'est agi d'hallucinations vraies, non critiquées : le sujet se voyait entouré de figures terrifiantes.

3° *Les manifestations oniroïdes*, dont les hallucinations ne sont qu'un aspect, sont caractérisées par la dissolution des synthèses mentales et l'émancipation des automatismes psychologiques. Elles sont apparues chez les sujets normaux, intenses dans un cas, plus discrètes dans deux. Le sujet perçoit une transformation de l'ambiance, dont les éléments les plus banals se trouvent chargés d'une signification symbolique; il est frappé par l'évidence de rapports entre objets et attitudes affectives, ou par celle de la signification philosophique de telle forme géométrique. Cette connaissance intuitive, dégagée des catégories logiques d'unité, d'identité et de causalité, donne au sujet l'impression qu'il pénètre des vérités absolues, inaccessibles aux autres. Les notions de temps et d'espace sont aussi altérées. Le temps semble s'écouler très vite, ou, au contraire, être comme arrêté, voire ne plus offrir de réalité. Le schéma corporel est également troublé. Le sujet regarde ses mains, ses membres, comme des objets étrangers. Dans un cas il existait un véritable syndrome de dépersonnalisation; le sujet disait se contempler lui-même comme s'il regardait un acteur jouer la comédie. Ici, alors que les phénomènes psycho-sensoriels étaient reconnus comme tels, le syndrome oniroïde et de dépersonnalisation n'était pas critiqué, et fut d'ailleurs partiellement oublié après l'expérience. Pendant celle-ci le sujet le décrivait en un langage obscur, symbolique, de construction souvent incorrecte, parfois même incompréhensible. Le caractère difficilement communicable de telles expériences, même chez les sujets entraînés à l'introspection, rend peut-être compte de leur rareté chez les malades. Dans un seul cas en effet nous l'avons observé. Il s'agissait d'une schizophrène ancienne qui a revécu, pendant quelques instants, avec intensité, un état d'étrangeté ressenti au début de sa maladie.

4° La libération de l'imaginaire sous forme de *reviviscence d'événements à forte charge effective* n'a été observée que chez une malade qui a revécu des scènes terrifiantes de sa vie passée.

5° *La tonalité affective* au cours de l'expérience est variable. Chez les sujets normaux, dans les trois cas, il s'est agi d'une euphorie particulière, avec accès de rire ressentis comme immotivés, associée à une certaine indifférence vis-à-vis de l'entourage, voire à une concentration autistique, réalisant un état proche de l'ataraxie. Chez le sujet ayant eu l'expérience

oniroïde la plus intense s'est manifestée incidemment une perplexité anxieuse. Chez les malades mentaux trois types ont été observés :

a. Euphorie : Dans trois cas elle a été légère, de type ébrieux. Dans un cas, plus marquée, elle a été ressentie par le sujet comme immotivée. Dans deux cas enfin elle a été intense, prolongée, elle a réalisé une véritable inversion de l'humeur car elle est survenue chez une hystérique avec dépression surajoutée et chez une mélancolique.

b. Anxiété : Dans trois cas sont survenus de véritables raptus anxieux, l'un chez une mélancolique chez laquelle la psilocybine avait déclenché des hallucinations, l'autre chez une alcoolique à qui la drogue a fait revivre une crise anxieuse semblable à celles qu'elle présentait périodiquement, le troisième chez la malade ayant revécu des scènes terrifiantes de son existence.

c. Enfin, chez une schizophrène catatonique, muette, refusant les aliments, la psilocybine a levé le mutisme et permis la reprise d'un certain contact et l'extériorisation du délire sous-jacent.

2. Réactions somatiques. — Très variables, mise à part une congestion faciale quasi constante mais éphémère, elles seront exposées dans une publication ultérieure.

(1) A. Hofmann, R. Heim, A. Brack et H. Kobel, *Experientia*, 14, 1958, p. 107; R. Heim et A. Hofmann, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 557; A. Hofmann et coll., *Experientia*, novembre 1958 (sous presse).

(2) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965 et 1389; 244, 1957, p. 695; *Rev. Mycol.*, 22, 1957, p. 58, 62, 70, 183 et 300.

(3) R. Heim, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1761; R. Heim et R. Cailleux, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3109; R. Heim, A. Brack, H. Kobel, A. Hofmann et R. Cailleux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1346.

(4) V. P. et R. G. Wasson, *Mushrooms Russia and History*, New-York, 1957; R. Heim, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 597.

(5) J. Delay, *Comparaison des troubles du comportement induits par les substances psychotropes avec les psychoses humaines*. Première réunion internationale de Neuro-psycho-pharmacologie, Rome, septembre 1958.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence histologique et expérimentale d'un tissu androgène chez les Oniscoïdes.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Louis Fage.

Les « masses mésodermiques indifférenciées » observées par différents auteurs dans le cordon suspenseur des utricules testiculaires des Oniscoïdes sont en réalité des glandes endocrines : chez les ♀ masculinisées par implantation testiculaire, ce tissu subsiste à l'état actif à l'extrémité des utricules implantés; les ♀ ayant reçu un utricule dépourvu de ce tissu ne se masculinisent pas.

L'implantation chez les Oniscoïdes ♀ d'utricules testiculaires a été réalisée par de Lattin et Gross [1] et par moi-même [2] chez toute une série d'espèces. De Lattin et Gross observaient une masculinisation des caractères sexuels secondaires dans 7 cas sur 50 opérés tandis que six individus ayant également survécu à l'opération n'ont pas présenté de modifications pendant les 12 à 18 semaines d'observation. Ces ♀ n'ont pas fait l'objet d'une étude particulière. De même de Lattin, dans son second travail [3] ne fait pas mention des ♀ non masculinisées.

En 1954 la série expérimentale qui m'avait permis d'énoncer mes premiers résultats comportait 22 ♀ survivantes sur 62 opérées, dont 20 ont présenté une masculinisation variable et 2 sont restées ♀. Or chez ces dernières l'implantat a été retrouvé entièrement lysé. L'examen comparatif des implantats ayant provoqué la différenciation ♂ m'avait permis de mettre en évidence que le tissu nourricier était seul à proliférer et pouvait même combler la totalité de l'utricule après disparition des cellules sexuelles. De là l'hypothèse émise que ce tissu, parallèlement à sa fonction de nutrition des gamètes, pouvait accomplir un rôle endocrinien d'élaboration de l'hormone sexuelle ♂ [4].

Une série expérimentale entreprise de 1956 à 1958 sur des ♀ normales appartenant aux espèces *Porcellio dilatatus* et *Armadillidium vulgare*, a révélé des résultats différents : sur 58 ♀ implantées, 28 — dont certaines suivies depuis plus de deux ans — ont présenté une masculinisation rapide de l'ensemble des appendices et du tractus génital; par contre, 17 ♀ n'ont pas été modifiées.

L'étude histologique des implantats a pu être effectuée sur 8 de ces dernières : chez 2 ♀ l'implantat était entièrement lysé, par contre chez toutes les autres il a été retrouvé parfaitement conservé et actif, comportant :

— le tissu pariétal aux cellules aplaties incluses dans des fibres conjonctives épaisses;

— parfois des cellules sexuelles (spermatocytes et même spermatozoïdes) dans les implantats les plus récents;

— enfin, d'une façon générale, un tissu folliculaire sertolien très développé, comblant la totalité de l'utricule dans les implantats les plus âgés.

L'absence de masculinisation des ♀ correspondantes permet dorénavant de dénier à l'ensemble de ces éléments un rôle sécréteur de l'hormone sexuelle mâle.

Il restait, après cette élimination de la presque totalité des tissus utriculaires, à trouver, à la fois chez un ♂ normal et dans les implantats actifs, un tissu susceptible de présenter les caractères d'un ensemble glandulaire endocrine. En fait le seul élément entrant dans la composition d'un utricule et non visé par l'exclusive précédente se trouvait être le filament suspen-

seur. Il s'agit d'un cordon élastique externe, prolongeant vers l'avant la pointe de chacun des trois utricules d'une gonade et la reliant aux parois du corps. Le trajet de ces filaments est délicat à suivre par suite de leur finesse et de leur adhérence aux muscles dorsaux. Lereboullet (5) a observé que ces cordons renferment des masses cellulaires qu'il a prises pour des testicules; Friedrich (6) les considérait au contraire comme des ovaires rudimentaires. Weber (7), Leichmann (8), Nemec (9) et Gilson (10) ont réfuté ces interprétations et admis que ces amas représentaient des masses mésodermiques indifférenciées.

L'examen histologique de ces cordons, effectué chez *Porcellio dilatatus* révèle la structure suivante :

A l'intérieur d'une mince gaine conjonctive sécrétée par de petites cellules pariétales au noyau fusiforme, analogues à celles de l'utricule, sont groupées en cordon régulier, avec cependant par places des amas plus renflés, de très nombreuses cellules généralement polyédriques, à cytoplasme basophile, dont l'ergastoplasme se colore par la pyronine et la gallocyanine, présentant par ailleurs un grand polymorphisme nucléaire :

— certaines cellules ont un petit noyau (3,5 à 5 μ), au contour arrondi, à contenu presque homogène et fortement chromophile, possédant un ou deux nucléoles très nets;

— de nombreuses cellules ont un noyau beaucoup plus gros (9 à 12 μ) d'aspect irrégulier, à gros caryosomes et nucléole énorme : certaines cellules de cette catégorie atteignent des dimensions nucléaires encore plus fortes, jusqu'à 15 et même 20 μ, avec un nucléole de 6 μ.

— dans certains cordons les cellules les plus nombreuses offraient un noyau très clair à caryosomes périphériques, souvent réunis au nucléole central par un ou plusieurs rayons.

Ces amas cellulaires que je n'ai observés en aucun autre point du tractus génital offrent une analogie indiscutable avec les cellules de la glande androgène décrite par Mme Charniaux-Cotton (11) chez *Orchestia gammarella* et divers Décapodes, étudiée de la façon précise par Mlle Duveau (12) chez *Nebalia Geoffroyi* et retrouvée chez *Asellus aquaticus* par Mme Balesdent-Marquet (13). Chez la ♀ les cordons suspenseurs de l'ovaire ne comportent que des tractus conjonctifs accompagnés de cellules mésenchymateuses aplaties, homologues des cellules pariétales de la gaine des cordons suspenseurs testiculaires.

L'étude systématique des implantats a été effectuée chez les ♀ masculinisées : dans tous ces examens j'ai retrouvé à l'extrémité antérieure de l'utricule un fragment du cordon suspenseur comportant les cellules précédemment décrites, sans changements notables. Un résultat très significatif a été enregistré : chez une ♀ de l'espèce *Porcellio dilatatus* implantée le 4 mai 1956 et sacrifiée le 18 avril 1958, l'implantat s'est révélé uniquement constitué par les cordons cellulaires du filament suspenseur, le reste de l'utricule ayant été entièrement lysé. Or, cette ♀ a présenté des réactions ♂ jusqu'à la date de son sacrifice, ce qui suppose

une sécrétion continue d'hormone ♂. Réciproquement aucune trace de cordon suspenseur n'a pu être trouvée dans les implantats restés en vie mais n'ayant pas entraîné une masculinisation de la ♀.

Ces résultats permettent d'ores et déjà d'affirmer que les amas cellulaires inclus dans les cordons suspenseurs des testicules des Oniscoïdes sécrètent une hormone ♂ et sont homologues de la glande androgène découverte chez d'autres Crustacés à l'extrémité opposée du tractus génital. Le tissu androgène, extérieur à l'utricule proprement dit, occupe ici une position comparable à celle du tissu interstitiel sécrétant l'hormone ♂ chez les Vertébrés. La multiplicité de ces amas glandulaires (trois paires par individu), leur entendue et leur fragilité à la dissection, expliquent l'échec des tentatives effectuées par plusieurs auteurs : Takewaki et Nakamura, de Lattin et moi-même, pour castrer les ♂ des Oniscoïdes.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) *Experientia*, 9, 9, 1953, p. 338-339.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2030; 239, 1954, p. 321; 242, 1956, p. 686.

(3) *Verhandl. Deutsch. Zoolog. Gesell.*, 1955, p. 96-101.

(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 120.

(5) *Mém. Soc. Muséum Hist. Nat. Strasbourg*, 4, 1853.

(6) *Zeit. f. Naturwiss.*, 56, 1883.

(7) *Archiv. f. Mikros. Anat.*, 19, 1881.

(8) *Bibl. Zool.*, 3, nº 10, Cassel, 1891.

(9) *Sitz. Ber. Kön. böhm. gesell. Wiss.*, 25, 1896.

(10) *La cellule*, 1, 1884.

(11) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780; 243, 1956, p. 1168.

(12) *Archiv. Anat. Micros. Morphol. exp.*, 46, 2, 1957, p. 199-209.

(13) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Réaction de l'hôte au parasitisme par les larves de Tachinaires.* Note de M. **Émile Biliotti**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le parasitisme d'hôtes anormaux par les larves de diverses espèces de Tachinaires s'accompagne de phénomènes d'enveloppement phagocytaire dont les caractéristiques sont brièvement citées. Le rôle joué par ce processus dans l'établissement de la spécificité parasitaire est discuté.

Les réactions des différents hôtes des Tachinaires à l'action de leurs parasites normaux ont été étudiées en détail par Pantel (1) qui a notamment décrit la formation de soupiraux respiratoires et de gaines de soutien, ainsi que différentes formes de kystes constitués à l'intérieur de certains organes.

Un certains nombre d'auteurs et en particulier W. R. Thomson (2), considéraient qu'on n'observait jamais de réactions phagocytaires aux

dépens de larves vivantes de Tachinaires, l'intervention des éléments du sang n'ayant lieu que sur les larves malades ou mortes comme le suppose déjà Pantel. Les observations présentées ci-après contredisent cette assertion.

En réalisant des élevages de longue durée au laboratoire, d'un certain nombre de Tachinaires, notamment *Carcelia processionea* Ratz. et *Phryxe caudata* Rond. parmi les espèces déposant des œufs membraneux, *Ctenophorocera pavida* Meig. parmi les espèces pondant des œufs microtypes, nous avons provoqué l'infestation par les larves de ces Tachinaires d'un certain nombre d'hôtes anormaux.

Ces infestations ont été obtenues, soit en réalisant directement le dépôt de l'œuf de la Tachinaire sur la chenille toutes les fois que cela a été possible, soit en transportant les larves déposées sur l'hôte normal, soit en offrant, aux hôtes choisis, du feuillage portant des œufs microtypes.

Nous avons pu ainsi constater que des réactions phagocytaires importantes pouvaient se produire dès la pénétration de la larve de la Tachinaire à l'intérieur de son hôte. Ces réactions conduisaient à la formation de kystes complets, à l'intérieur desquels la jeune larve parasite périssait. Une première classification des réactions observées permet de distinguer deux groupes : dans l'un, l'épaississement du kyste se fait sans apparition de dépôts mélanisés, tandis que, dans l'autre, des amas mélaniques, plus ou moins continus, se forment dès les premières heures de la constitution de la capsule phagocytaire.

Sans vouloir, pour le moment, comparer ces réactions à celles que de nombreux observateurs : Cuénot, Metalnikov, C. Toumanoff, etc. ([3]), ont fait connaître dans les infections à Protozoaires et à bactéries, ni à celles observées par Salt ([4]) chez les hôtes de *Nemeritis canescens* Grav., nous pensons utile d'en souligner quelques caractères.

Le type de kystes formé dépend de l'espèce offerte comme hôte et non de la Tachinaire utilisée.

Le nombre de larves parasites présentes modifie l'importance de la réaction.

Les éléments des kystes peuvent être résorbés par la suite, jusqu'à laisser, en définitive, le cadavre du parasite libre dans la cavité générale.

Les modalités des réactions phagocytaires varient en fonction du stade de la chenille hôte.

La parenté systématique des différents hôtes offerts à un même parasite ne permet pas de prévoir, avec certitude, les possibilités ultérieures de développement. Les larves de *Ph. caudata* (parasite de *T. pityocampa*) peuvent atteindre leur deuxième stade dans les chenilles de *Malacosoma neustria* L., alors qu'elles ne dépassent pas le premier stade chez *T. processionea*. De même, Dupuis ([5]) a récemment montré que des larves de

Phasiinæ normalement parasites d'Hétéroptères, peuvent se développer, au moins jusqu'au deuxième stade, dans les Homoptères.

La violence des réactions phagocytaires, n'est pas toujours le signe d'une élimination rapide de la larve parasite; c'est ainsi que, malgré de très importantes réactions, nous avons pu obtenir, dans un cas, le développement de *Ph. caudata* dans une chenille d'*Agrotis ypsilon*, jusqu'au deuxième stade larvaire.

L'absence de réactions phagocytaires ne prouve nullement que le parasitisme sera couronné de succès. Par exemple, les larves de *C. processionea* ne sont l'objet d'aucun enkystement lors de leur pénétration chez *T. pityocampa*, mais elles ne peuvent cependant pas réaliser leur cycle complet à l'intérieur de cet hôte.

La réalisation complète du développement endoparasitaire exige, en effet, non seulement l'absence de réactions d'encapsulage et la rencontre d'un milieu interne non toxique, mais encore la présence de stimulations nécessaires à l'achèvement des stades critiques du développement. C'est cette corrélation physiologique qui, après les particularités éthologiques de la femelle pondeuse du parasite, assure la véritable adaptation d'un endophage à un hôte déterminé (6).

(1) J. PANTEL, *La Cellule*, 26, 1910, p. 27-216 et 29, 1912, p. 7-289.
(2) W. R. THOMSON, *Nature*, 125, 1930, p. 167.
(3) E. A. STEINHAUS, Mc Graw-Hill Book Comp., 1949.
(4) G. SALT, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 147, 1958, p. 167-183.
(5) C. DUPUIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1579.
(6) E. BILIOTTI, *Xe Congrès International d'Entomologie* (sous presse).

GÉNÉTIQUE. — *Relations entre les gènes* luteum, signatum *et* rubrum, *chez l'Isopode* Sphæroma serratum (*Fabricius*). Note (*) de MM. **CHARLES BOCQUET** et **ROBERT LEJUEZ**, transmise par M. Louis Fage.

Le gène *luteum* de *Sphæroma serratum*, indépendant de *lunulatum* et d'*ornatum*, est lié aux systèmes géniques déterminant les phénotypes *signatum* et *pseudosignatum*. *Luteum* est récessif ou hypostatique par rapport au gène *rubrum*.

Nous avons montré dans une Note récente (1) que le gène *luteum* L_l, responsable, à l'état hétérozygote ou homozygote, de la formation d'un pigment orange vif dans les chromatophores du Flabellifère *Sphæroma serratum*, était autosomique, comme tous les gènes antérieurement connus de cet Isopode. Si la réalisation d'une vive nuance orange plus ou moins rougeâtre, chez le phénotype *ornatum*, en présence de L_l, est assez remarquable, la dominance de ce gène rare sur son allèle récessif l_l qui, à

l'état $l_t\ l_t$, détermine la coloration de référence des divers phénotypes structuraux de l'espèce, ne lui confère pas d'originalité véritable : le gène *aurantiacum* des *Jæra marina* (Isopodes Asellotes) (²), dont le mode d'action peut être sans doute homologué à celui de *luteum*, dominait, dans les mêmes conditions, les gènes responsables de la formation d'autres pigments dans les chromatophores; cependant, la concordance des résultats génétiques obtenus chez deux représentants de deux sous-ordres différents d'Isopodes parle en faveur de l'hypothèse, d'ailleurs plausible *a priori*, de l'identité, ou du moins de la grande parenté, des séries de pigments susceptibles de se former dans les chromatophores des Isopodes en général.

L'intérêt tout spécial du nouveau gène de coloration réside dans sa liaison avec le gène structural *signatum* (³). Ce résultat ressort clairement de l'analyse de trois descendances issues de croisements entre ♀ *luteum-signatum* (L_t S) et ♂ *albicans* (A); les *luteum-signatum* utilisées provenaient de la population de la pointe d'Agon, où le taux des *luteum* est le plus élevé de tous ceux que nous avons rencontrés : l'échantillon prélevé en cette station (au lieu dit « Moulière », ou encore « Long rocher ») renfermait en effet six *luteum-lunulatum*, sur un total de 1787 individus examinés.

Deux des croisements effectués ont donné respectivement 27 S + 19 L_t A et 36 S + 35 L_t A + 2 A (?), du troisième croisement étant issus : 27 L_t S + 27 A.

Les produits symboliques correspondants (limités aux gènes qui nous intéressent ici) sont manifestement :

$$\frac{L_t s}{l_t S} \times \frac{l_t s}{l_t s} \quad \text{et} \quad \frac{L_t S}{l_t s} \times \frac{l_t s}{l_t s}.$$

D'un quatrième croisement du même type, mais dont la femelle était *luteum-signatum-lunulatum*, sont nés : 7 SL + 8 S + 9 L_t L + 7 L_t A, résultat conforme à celui du produit génétique :

$$\frac{l_t S}{L_t s} Ll \times \frac{l_t s}{l_t s} ll.$$

L'établissement d'une liaison pour le moins très étroite entre les gènes *L* et *S* autorise quelques remarques :

1° C'est le premier exemple d'une liaison indiscutable que nous connaissions chez *S. serratum*.

2° Les gènes *signatum* et *ornatum* étant indépendants, la liaison de *signatum* et de *luteum* suffit à établir l'indépendance d'*ornatum* et de *luteum*.

3° Le phénotype *pseudo-signatum* (pS), qui est une sorte de *signatum* incomplet, a été rapproché du phénotype *signatum* dès 1951 (³) et groupé avec ce dernier dans l'analyse des populations naturelles. Son interpré-

tation génétique, essentiellement fondée sur la ressemblance des phénotypes pS et S, restait cependant incertaine.

Deux croisements entre *luteum-pseudo-signatum* et *albicans* ayant respectivement donné : 20 pS + 21 L_1 A et 21 pS + 27 L_1 A, il apparaît que le système génique responsable du phénotype pS, lié à *luteum*, est également lié à ce qui, jusqu'ici, a été interprété comme un gène *signatum*.

4° En fait, il est plus probable que le phénotype *signatum* n'est pas déterminé par un gène unique, mais par la réunion, sur un couple de chromosomes déterminé, d'un ensemble nécessaire de gènes dont les actions individuelles s'exercent sur des régions définies du corps.

Au phénotype pS correspondrait alors un système génique analogue à celui des *signatum* typiques, mais partiel, tronqué. D'autres phénotypes, non encore décrits, caractérisés par une simple bande médio-dorsale blanche, rapportés à l'un de nous (C. B.) par H. Hoestlandt d'Espagne, des Açores, des Canaries, permettront peut-être d'approfondir l'analyse des *signatum* typiques. On conçoit l'aide que pourra apporter le gène *luteum* dans la résolution des problèmes soulevés par le phénotype *signatum*, dont le déterminisme génétique, considéré non pas globalement, mais à l'échelon de certains croisements individuels, s'avère quelquefois déconcertant.

Quelques données préliminaires sur le comportement de *luteum* en présence du gène *rubrum R* [3] vont nous permettre d'achever l'exposé des connaissances actuellement acquises sur *luteum*.

Six croisements ont été réussis entre des *luteum-lunulatum* et des *rubrum-albicans* (RA) provenant des côtes occidentales du Cotentin; les descendances obtenues s'avérant indépendantes du sens des croisements, leurs résultats individuels, homogènes, peuvent être groupés; la répartition en six phénotypes repérables des 238 jeunes :

$$61\,\mathrm{RL} + 19\,\mathrm{L_1L} + 32\,\mathrm{L} + 64\,\mathrm{RA} + 33\,\mathrm{L_1A} + 29\,\mathrm{A}$$

ne s'écarte pas de façon significative de la distribution théorique :

$$2\,\mathrm{RL} + 1\,\mathrm{L_1L} + 1\,\mathrm{L} + 2\,\mathrm{RA} + 1\,\mathrm{L_1A} + 1\,\mathrm{A} \qquad (\chi^2 = 4{,}807\,;\ 0{,}30 < P < 0{,}50).$$

Nous n'avons pu, en effet, malgré un tri minutieux, séparer de *rubrum* typiques des individus *rubrum-luteum*. Si l'on fait abstraction des phénotypes structuraux auxquels ils sont associés, on voit que les *rubrum* sont statistiquement deux fois plus nombreux que les *luteum* (125 *rubrum* pour 52 *luteum*).

Il est donc évident que *R* est dominant ou épistatique sur L_1; mais il demeure impossible, pour le moment, de choisir avec rigueur entre ces deux solutions, la liaison de *rubrum* et de *signatum* n'étant pas établie et l'hypothèse selon laquelle, suivant les régions géographiques, des gènes

distincts, mais jusqu'ici confondus, peuvent déterminer des pigmentations rouges phénotypiquement très semblables, ne pouvant être tenue pour écartée. Seul l'examen de portées issues de croisements faisant intervenir des individus phénotypiquement *rubrum* de F_1, mais dont certains sont génotypiquement des hybrides *rubrum-luteum*, permettra de préciser si le gène *rubrum* des populations des côtes occidentales du Cotentin et le gène *luteum* sont ou non indépendants.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) C. Bocquet et R. Lejuez, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 720.

(2) C. Bocquet, *Arch. Zool. Exp.*, 90, 1953, p. 187-450.

(3) C. Bocquet, C. Levi et G. Teissier, *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-298.

(*Station de Biologie marine de Luc-sur-Mer et Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Sur une homéostasis génétique, due à un effet d'hétérosis chez* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Pierre P.-Grassé.

En croisant les souches « *forked* » et « *sepia* » on obtient en F_1 une forte augmentation de la vigueur des mâles par rapport aux souches d'origine. Il s'agit d'une *euhétérosis* qui ne diminue que faiblement au cours de neuf générations.

L'activité sexuelle des mâles de *Drosophila melanogaster* varie considérablement d'une souche à l'autre (1), (2). Les mâles fraîchement capturés dans des populations naturelles sont plus vigoureux que ceux de souches de laboratoire hautement consanguines (3). Il semble bien que la vigueur des mâles dépende du degré de leur hétérozygotie (4). Quand on croise des femelles d'une souche « *forked* » (*f*) avec des mâles d'une souche « *sepia* » (*se*), les mâles hétérozygotes de la F_1 manifestent une forte hétérosis (5).

Ces travaux antérieurs ont fourni plusieurs arguments en faveur d'une base polygénique de la vigueur des mâles. Ils ont montré que ce caractère quantitatif varie avec le degré d'hétérogénéité des souches, et que l'isogénéisation de deux souches ne s'établit qu'après une quarantaine de générations (4). On pouvait donc supposer que l'hétérosis obtenue pour la vigueur des mâles en croisant les souches *f* et *se*, persiste bien au-delà de la F_1.

Les expériences exposées dans cette Note ont été effectuées pour vérifier cette hypothèse. Des femelles *f* ont été croisées avec des mâles *se*, les deux provenant des mêmes souches comme dans les travaux antérieurs (5). Les hybrides de la F_1 ont été reproduits pendant neuf générations par

repiquage massif en croisant frères par sœurs et en évitant toute sélection pour les différents phénotypes. A chaque génération, la vigueur des mâles a été évaluée avec la technique utilisée précédemment [2], [3], [5]. Un mâle âgé d'environ 12 h a été placé pendant 48 h dans un tube avec dix femelles vierges de la souche « *Aloxe-Corton* », possédant une grande fertilité. Ensuite on a isolé les femelles pour établir la fréquence des femelles fertiles. A la F_1, tous les mâles étaient *f*. A partir de la F_2, les quatre phénotypes de mâles : +, *f*, *se* et *f* et *se* ont été traités en lots séparés.

Le tableau donne pour les sept expériences et pour chaque phénotype de mâles le nombre des mâles étudiés et la fréquence des femelles fécondées.

Dans une série précédente d'expériences [5] les mâles *f* hybrides avaient fécondé 78,43 ± 0,85 % des femelles. A la F_1 de la série d'expériences présentée dans cette Note, les mâles hybrides fécondent 79,6 % des femelles. Les deux fréquences ne diffèrent pas statistiquement.

A la F_2, la fréquence des femelles fécondées descend à un palier légèrement plus bas. Ceci pourrait indiquer l'action supplémentaire en F_1 d'une *pseudohétérosis*, comme elle a été décrite par Dobzhansky [6]. Mais il est évident que la plus grande fraction de l'augmentation de la vigueur des mâles hétérozygotes doit être attribuée à une *euhétérosis*, qui garde à la neuvième génération encore presque toute son ampleur.

Fréquence des femelles fécondées par les quatre phénotypes de mâles.

	Mâles +		Mâles *f*		Mâles *se*		Mâles *f* et *se*		Moyennes		
	n ♂.	♀ féc. (%).	n ♂.	♀ féc. (%).	n ♂.	♀ féc. (%).	n ♂.	♀ féc. (%).	n ♂♀.	♀ féc. (%).	χ^2 P (**).
(*)....	–	–	267	23,8	302	28,3	–	–	–	–	–
F_1.....	–	–	98	79,6	–	–	–	–	98	79,6	–
F_2.....	100	70,2	50	67,4	25	73,2	25	71,6	200	70,1	3,2 > 0,30
F_3.....	58	65,8	70	67,0	39	66,1	51	60,0	218	64,9	7,2 > 0,05
F_4.....	56	65,0	53	67,5	26	70,0	27	63,3	162	66,4	3,4 > 0,30
F_5.....	50	64,4	50	68,4	50	65,0	50	64,2	200	65,5	2,6 < 0,50
F_6.....	50	58,6	50	59,4	38	57,1	46	62,0	184	59,3	2,2 > 0,50
F_9.....	48	65,0	50	64.6	48	61,5	50	55,6	196	61,6	11,9 < 0,01
χ^2.....	20,747		12,671		23,252		20,517		58,723		–
P.....	< 0,001		> 0,02		< 0,001		= 0,001		< 0,001		–

(*) Fréquence des femelles fécondées par les mâles des souches *f* et *se* d'origine, avant l'hybridisation.

(**) Le χ^2 n'est pas calculé sur les pourcentages du tableau, mais sur les nombres observés de femelles fécondées et non fécondées.

Le test d'homogénéité des résultats permet d'exclure l'action des gènes majeurs *f* et *se* sur la vigueur des mâles. En dehors du lot des mâles *f* et *se* de la F_9, l'homogénéité des résultats est bien assurée pour les quatre phénotypes de mâles à l'intérieur de chaque génération.

Le test d'homogénéité, établi par colonne pour chacun des quatre phéno-

types de mâles, montre bien que la vigueur des mâles varie significativement au cours des six générations.

Conclusions. — Ces expériences apportent de nouveaux arguments en faveur de l'hypothèse d'une détermination polygénique de la vigueur des mâles et de l'influence du degré d'hétérozygotie sur cette vigueur.

Elles révèlent un mécanisme d'homéostasis génétique qui pourrait jouer un rôle non négligeable dans l'évolution des populations de Drosophiles. Dans les populations expérimentales de *Drosophila melanogaster* les mâles d'une souche « *cinnabar* » qui sont un peu plus vigoureux que les mâles d'une souche « *vermillon* », ont un très grand avantage sélectif sur ces derniers (1). Il est permis de supposer, que dans les populations naturelles la plupart des femelles sont fécondées par des mâles très hétérozygotes, qui sont les plus vigoureux. Ainsi l'hétérogénéité des populations est maintenue à un niveau élevé et, par conséquence, l'effet d'hétérosis persiste. En dehors des avantages énumérés par Lerner (7), ce mécanisme homéostatique conserve aux populations naturelles un riche patrimoine héréditaire, source importante de possibilités d'adaptations successives aux changements des conditions écologiques.

Il n'est peut-être pas inutile d'ajouter, que l'application de ce type d'hétérosis dans les élevages d'animaux de laboratoire, qui n'exclut pas la sélection pour des caractères déterminés, permettrait sans doute de fournir aux expérimentateurs des animaux plus sains, plus vigoureux et réagissant d'une manière plus régulière aux conditions expérimentales, que les animaux élevés en consanguinité excessive.

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 934.
(2) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1320.
(3) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1419.
(4) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1304.
(5) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 489.
(6) Th. Dobzhansky, *in* Gowen, *Heterosis*, Iowa State College Press, 1952, p. 218.
(7) M. Lerner, *Genetic homeostasis*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1955.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les rapports entre l'activité thiamine-pyrophosphatasique de souches de* Saccharomyces cerevisiæ *et leur besoin en thiamine.* Note (*) de M. **Jean Tavlitzki**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des cellules de levure qui ne prolifèrent en milieu glucosé qu'en présence de thiamine, en sont indépendantes en milieu à l'éthanol. Elles synthétisent alors de la cocarboxylase et leur activité thiamine-pyrophosphatasique est réduite. L'étude d'autres souches de levure montre cependant que la relation entre l'activité de cette enzyme et le caractère « besoin en thiamine » n'est pas directe.

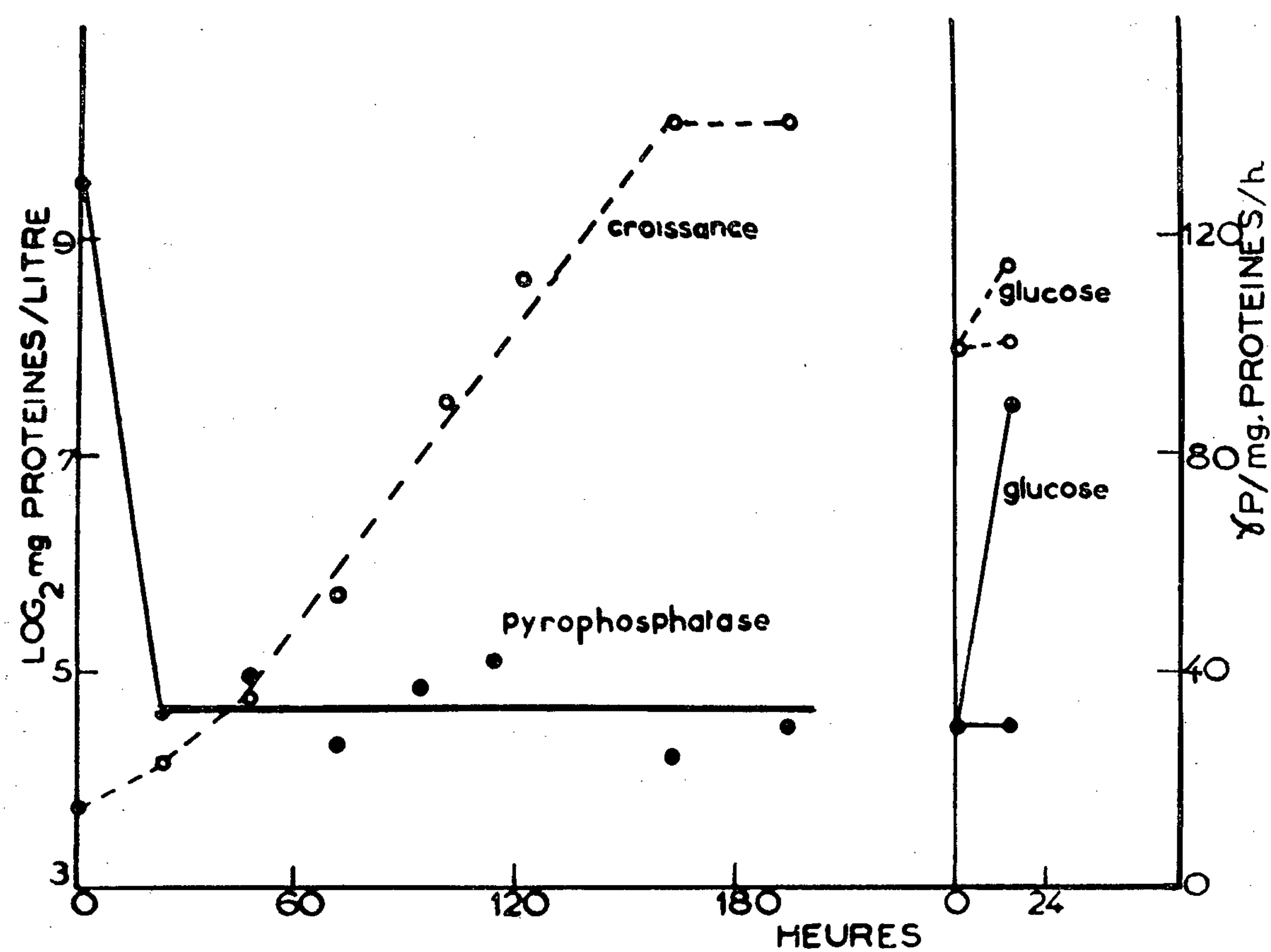
L'étude du système carboxylasique des cellules d'une souche haploïde de *Saccharomyces cerevisiæ* requiérant la thiamine pour sa croissance (276_3 *b*), caractère qui se trouve sous la dépendance d'un gène récessif, a conduit à y mettre en évidence une enzyme (thiamine-pyrophosphatase) qui catalyse la dégradation de la cocarboxylase et dont l'activité est inhibée par la thiamine. L'activité correspondante des cellules d'une souche qui ne requiert pas la thiamine (276^3 *d*) est très faible et l'ensemble des résultats obtenus pouvait s'interpréter en supposant que le gène responsable du caractère « besoin en thiamine » a pour effet de contrôler l'activité de l'enzyme dégradant la cocarboxylase ou pyrophosphate de thiamine ([1]).

Nous avons cherché à mettre cette hypothèse à l'épreuve en tirant parti tout d'abord du fait que les cellules de la souche 276_3 *b* peuvent proliférer en absence de thiamine lorsque l'éthanol remplace le glucose comme source de carbone ([2]). On constate que dans ces conditions les cellules possèdent une carboxylase dont l'activité spécifique reste constante au cours de la croissance, la valeur moyenne étant égale à 144 ± 6 ([3]), de la cocarboxylase dont la quantité rapportée au milligramme de protéines reste également constante (0,04 μg) et que l'hydrolyse phosphatasique de cette cocarboxylase ([4]) fournit de la thiamine.

L'étude de l'activité de la thiamine-pyrophosphatase des cellules de cette même souche a donné les résultats résumés par la figure suivante où la croissance est exprimée en milligrammes de protéines cellulaires par litre de culture. Les cellules qui proviennent d'une préculture effectuée en milieu glucosé ont une activité élevée (130) ([5]). Après quelques heures de croissance en milieu à l'éthanol (1 %) dépourvu de thiamine, cette activité diminue fortement, puis demeure constante au cours de la croissance (activité moyenne : 33 ± 3). Lorsque les cellules prélevées à la fin de leur croissance dans ce milieu sont ensemencées dans un milieu glucosé dépourvu de thiamine, leur activité s'accroît rapidement atteignant une valeur proche de l'activité maximum. Il est à noter que l'éthanol n'inhibe pas l'activité de l'enzyme mais sa formation. Ces résultats sont en accord avec le rôle attribué à la pyrophosphatase dans la réalisation du caractère « besoin en thiamine » : en milieu à l'éthanol l'activité de l'enzyme serait suffisamment réduite pour que la cocarboxylase échappe à son action, la thiamine n'étant plus alors nécessaire pour inhiber la thiamine-pyrophosphatase.

L'étude de souches provenant du croisement entre 276_3 *b* et 276_3 *d* fait cependant apparaître que les relations entre la thiamine-pyrophosphatase et le système carboxylasique d'une part, l'inactivation de la carboxylase et le besoin en thiamine d'autre part, ne sont pas aussi directes que le laissent supposer les données fournies par l'étude des souches parentales.

Les lignées diploïdes issues de ce croisement possèdent une activité thiamine-pyrophosphatasique dont la valeur (30) est intermédiaire entre les valeurs trouvées pour les souches 276_3 *b* (92) et 276_3 *d* (12). L'étude des clones haploïdes provenant des asques formés par les cellules diploïdes montre (tableau) qu'il n'y a pas corrélation entre la présence d'une pyrophosphatase active sur la cocarboxylase exogène et le besoin en thiamine. Ces deux caractères ségrègent indépendamment l'un de l'autre et l'on



trouve par asque, outre les types parentaux, les deux types recombinés. On peut également constater que des cellules possédant une pyrophosphatase active ont néanmoins une forte activité carboxylasique et que, inversement, une pyrophosphatase peu active peut être associée à une faible activité carboxylasique.

Souche.	Thiamine-pyrophosphatase ([5]).	Carboxylase ([3]).	Croissance en milieu minimum.
276_3*b*	94	40	—
276_3*d*	4,4	220	+
1*a*	76,5	4	+
1*b*	4	-	+
1*c*	5	161	—
1*c*	88,5	-	—
2*a*	80	-	—
2*b*	4	-	+
2*c*	44	141	+
2*d*	5	25	—

Ces données, ainsi que celles que nous avons recueillies au cours d'une étude préliminaire de la respiration de l'acétate de cellules de souches requiérant la thiamine, peuvent s'interpréter si l'on suppose que la cocarboxylase est plus ou moins facilement hydrolysée *in vivo* suivant l'affinité qu'elle présente pour les divers enzymes dont elle constitue le groupement prosthétique. Les faits qui viennent d'être exposés pourraient ainsi constituer le point de départ d'une étude des conditions d'action intracellulaire d'une enzyme donnée. D'autre part les résultats qui concernent la ségrégation du caractère « activité thiamine-pyrophosphatasique » suggèrent que les souches 276_3 *b* et 276_3 *d* diffèrent par un seul gène quant à ce caractère. Les résultats des recherches consacrées à cette question feront prochainement l'objet d'une publication.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2016.

(2) J. Tavlitzki, *Rev. Canad. Biol.*, 10, 1951, p. 48.

(3) Microlitres de CO_2 dégagés à partir du pyruvate de Na, par heure et par milligramme de protéines.

(4) Dosée selon S. Ochoa et R. A. Peters, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1501.

(5) Microgrammes de phosphore libérés par heure, par milligramme de protéines. Concentration en cocarboxylase : 200 μg/ml. Incubation de 30 mn à 28°C en tampon véronal acétate M/35, pH 6,2. Dosage de l'ion orthophosphate selon M. Rockstein et P. W. Herron, *Analyt. Chem.*, 23, 1951, p. 1500.

(*Laboratoires de Génétique physiologique du C. N. R. S.*
et Institut de Biologie Physico-Chimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Déshydrogénation d'hydrocarbures paraffiniques, en présence de pyocyanine, par des extraits de* Pseudomonas æruginosa. Note (*) de MM. **Edgard Azoulay** et **Jacques C. Senez**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

A partir des cellules de *Pseudomonas æruginosa*, on a extrait des préparations enzymatiques qui, en anaérobiose et en présence d'hydrocarbures paraffiniques, réduisent la pyocyanine et transforment réversiblement ce pigment en un leuco-dérivé fluorescent.

Dans des publications antérieures (1), (2), il a été signalé que *Pseudomonas æruginosa* oxyde les hydrocarbures paraffiniques au gaz carbonique, avec formation intermédiaire d'acides gras saturés. A la suite de ces premières observations, nous nous sommes efforcés d'obtenir, à partir d'une souche bactérienne active, des extraits acellulaires, capables de déshydrogéner *in vitro* les hydrocarbures.

Préparation des extraits. — L'organisme employé est une souche pure de *Ps. æruginosa* (Sol 20) dont les caractères morphologiques et physiologiques ont été décrits ailleurs ([2]). Les bactéries destinées à l'extraction sont cultivées dans des fioles à toxine de 2 l, contenant chacune 1 l du milieu suivant : PO_4HK_2, 1,5 g; PO_4H_2K, 0,5 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,2 g; bacto-tryptone (Difco), 1 g; « vitamin free Casamino-Acids » (Difco), 1 g; extrait de levure (Difco), 1 g; eau dist., 1 l; pH 6,9.

Après stérilisation et ensemencement, on ajoute à ce milieu 5 ml par litre de *n*-heptane, et les cultures (10 l) sont incubées à 32°, sous agitation continue, pendant 36 h. Les bactéries, récoltées par centrifugation (Sharples) et lavées deux fois dans de l'eau distillée, sont converties en une poudre acétonique qui est desséchée sous vide, en présence de Cl_2Ca, pendant 1 h. La poudre sèche (2 g) est extraite par 20 ml de tampon phosphates (pH 6,9) pendant 1 h, à 0°, sous agitation. La préparation est centrifugée à deux reprises ($26\,000 \times g$; 0°; 20 mn) pour éliminer les débris cellulaires, et on recueille un surnageant transparent, visqueux, coloré en jaune clair, qui est finalement dialysé pendant une nuit à 0°, contre un grand volume d'eau distillée. Pour obtenir des extraits actifs, il est essentiel qu'entre le moment où commence la préparation de la poudre acétonique et la centrifugation finale, les opérations soient conduites le plus rapidement possible, sans dépasser une durée totale de 3 h. Dans les extraits dialysés, la teneur moyenne en azote protéique, déterminée par micro-Kjeldhal, est de 2,5 mg/ml.

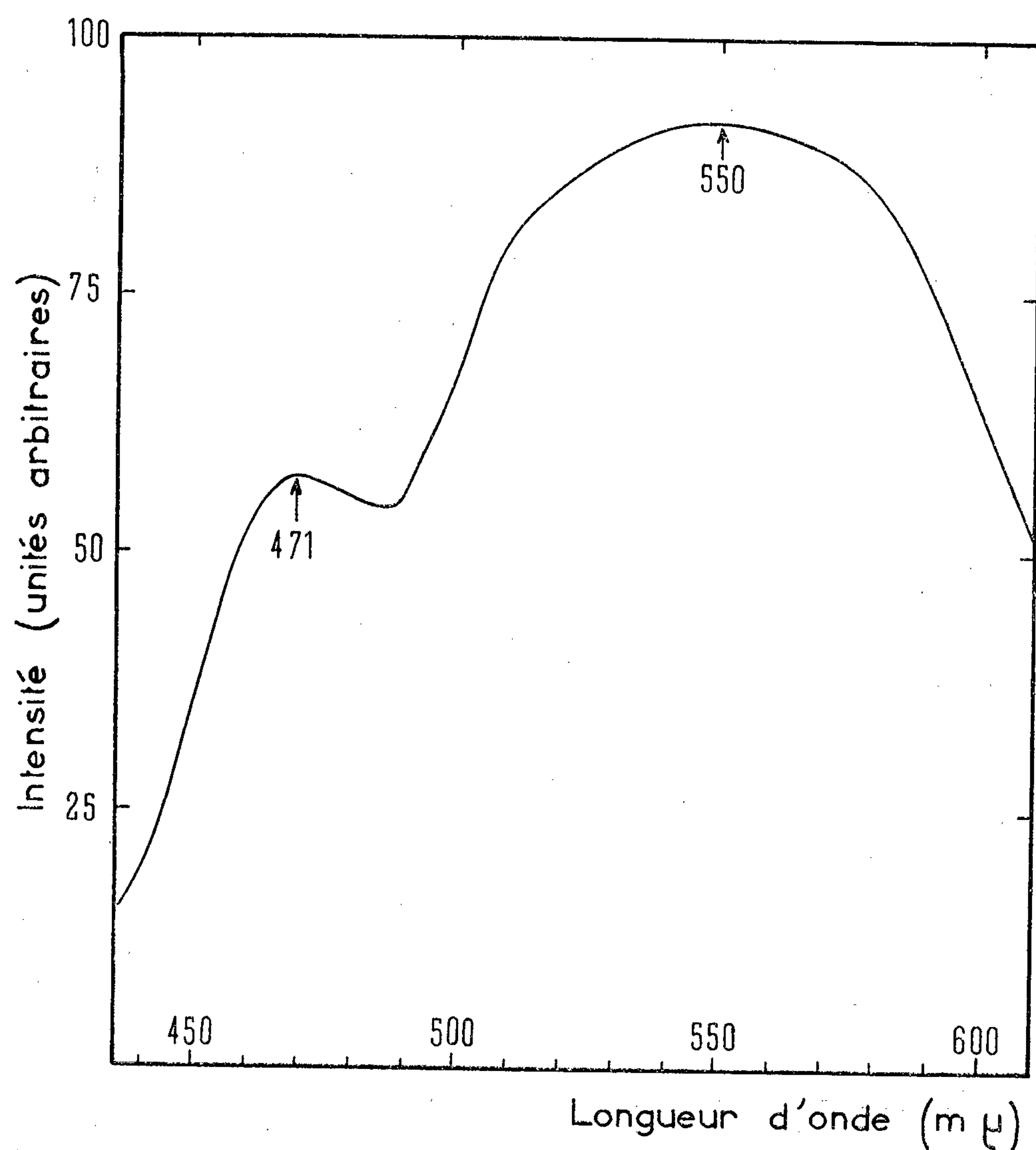
Préparation de la pyocyanine. — La pyocyanine a été préparée à partir de cultures de la même souche bactérienne, en milieu classique de Gessard ([3]). On a employé, pour l'extraction chloroformique et la purification du pigment, une technique qui est dérivée de celle de Young ([4]) et dont le détail sera rapporté dans un Mémoire ultérieur.

L'activité enzymatique des extraits a été mise en évidence à 37° et sous vide, dans des tubes de Thunberg contenant 1 ml d'extrait dialysé, 100 μg de pyocyanine cristallisée, dissoute dans 1,5 ml de tampon phosphates à pH 6,9, et, dans le compartiment destiné au substrat, 0,5 ml d'hydrocarbure (*n*-heptane, *n*-décane, *n*-tétradécane ou *n*-hexadécane). Immédiatement après le mélange de ces constituants, on constate une émulsification de l'hydrocarbure, phénomène qui ne se produit pas dans les tubes témoins ne contenant pas d'extrait ou contenant un extrait inactivé. On observe, d'autre part, une décoloration lente et progressive de la pyocyanine, devenant complète en 20 à 25 mn et s'accompagnant de l'apparition d'une fluorescence verte intense (*fig.*). L'introduction d'air dans les tubes a pour effet la recoloration instantanée de la pyocyanine et la disparition concomitante de la fluorescence, ce qui indique le caractère réversible de la transformation subie par le pigment.

La nature enzymatique de la réaction est démontrée par le fait qu'on ne constate pas de décoloration de la pyocyanine ni d'apparition de la fluorescence dans les systèmes témoins ne contenant pas d'hydrocarbure, ou pas d'extrait. On a constaté également que la réaction ne se produit pas lorsque l'extrait a été préalablement inactivé par chauffage à 100° pendant 5 mn, par exposition à l'ultraviolet pendant 30 mn, ou encore par simple conservation à — 15° pendant 8 jours.

Il ressort de ces expériences préliminaires que les extraits obtenus

contiennent un système enzymatique capable de réduire la pyocyanine aux dépens des hydrocarbures paraffiniques (*n*-heptane, *n*-décane, *n*-tétradécane ou *n*-hexadécane). La faible activité des extraits s'explique sans doute par la labilité du système enzymatique considéré et par son altération partielle en cours d'extraction. Le Cœnzyme I (DPN), à la concentration de 5 μg par tube, n'augmente pas l'activité; mais on a, par contre, observé une décoloration plus rapide de la pyocyanine dans des systèmes où l'on avait ajouté 1 ml d'une préparation, par elle-même inactive, obtenue par extraction aqueuse à 100° de la poudre bactérienne acétonique.



Spectre de la lumière émise par fluorescence.
Système anaérobie, sous vide, contenant 1 ml d'extrait enzymatique, 100 μg de pyocyanine cristallisée, 0,5 ml de *n*-heptane et 1,5 ml de tampon phosphates à pH 6,9.
Fluorescence excitée par une lampe à vapeur de mercure, munie d'un écran de Wood. Spectre relevé à 90°, par un monochromateur muni d'une chambre photographique. Les intensités lumineuses relevées sur le cliché à l'aide d'un microphotomètre enregistreur, sont rapportées à une échelle linéaire en longueur d'onde.

Les essais réalisés sont purement qualitatifs et ne donnent pas d'indication sur la nature chimique de la transformation subie par les hydrocarbures au cours de la réaction. Il est néanmoins très vraisemblable qu'il

s'agit d'une déshydrogénation pour laquelle la pyocyanine paraît jouer le rôle d'accepteur d'hydrogène spécifique. En effet, on ne constate pas de décoloration du bleu de méthylène ni de coloration du benzyl-viologène dans les systèmes témoins où la pyocyanine est remplacée par ces accepteurs classiques. Ce fait est à rapprocher des observations de Ramakrishnan et Campbell ([5]) qui ont extrait de la même bactérie, *Ps. æruginosa*, une gluconique-déshydrogénase pour laquelle la pyocyanine se comporte comme l'accepteur d'hydrogène le plus actif.

Friedheim et Michaelis ([6]) ont montré que la réduction de la pyocyanine par voie chimique, en milieu neutre ou alcalin, conduit réversiblement à un leuco-dérivé. Nous avons vérifié que ce leuco-dérivé, préparé par barbotage d'hydrogène en présence de noir de platine, n'est pas fluorescent et il semble, de ce fait, que sa nature chimique soit différente de celle du leuco-dérivé formé dans nos systèmes enzymatiques.

(*) Séance du 13 octobre 1958.
([1]) J. C. SENEZ et M. KONOVALSCHIKOFF-MAZOYER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2873.
([2]) M. KONOVALSCHIKOFF-MAZOYER et J. C. SENEZ, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 60.
([3]) *Ann. Inst. Pasteur*, 4, 1890, p. 88.
([4]) *J. Bact.*, 54, 1947, p. 109.
([5]) *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 122.
([6]) *J. Biol. Chem.*, 91, 1931, p. 355.

(*Centre National de la Recherche Scientifique*, *C. R. S. I. M.*, 66, *rue Saint-Sébastien*, *Marseille*.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation d'une actine musculaire de haute activité.* Note de MM. **Jean Démos**, **Jean-Claude Dreyfus** et **Georges Schapira**, présentée par M. Léon Binet.

Le pouvoir de combinaison de l'actine à la myosine peut être mesuré par viscosimétrie. Grâce à une étude systématique des modalités de centrifugation et d'agitation, nous avons obtenu une actine dont le pouvoir de combinaison est le plus élevé qui ait été décrit. Le rôle des conditions de préparation est discuté.

Nous avons obtenu une actine musculaire de lapin d' « activité » plus élevée qu'il n'a été jusqu'à présent décrit. L'« activité » de l'actine, éprouvée par viscosimétrie ([1]), est exprimée selon Szent-Gyorgyi et selon Barany, c'est-à-dire :

— en nombre de milligrammes de myosine saturée par 1 mg d'actine (nombre M de Szent-Gyorgyi);

— en $\Delta \log \eta$ relative avant et après ATP ([2])/nombre de milligrammes d'actine × 1000 (coefficient de Barany).

Cette activité est sans doute la mesure du pouvoir de combinaison de l'actine avec la myosine.

Technique. — L'actine brute est préparée à partir d'un broyat musculaire selon la technique de Straub ([3]) modifiée. La pulpe musculaire est traitée par 3 vol d'une solution de chlorure de potassium 0,1 M et de phosphate 0,15 M, pH 6,5 à 0°, ce qui permet d'éliminer par une centrifugation à 2 000 *g* la myosine libre, soluble à cette force ionique.

Le précipité est traité successivement par 10 vol et 3 vol d'eau glacée; on élimine ainsi les substances solubles non liées aux structures et facilement extractibles.

A la température ordinaire, on traite le précipité par deux fois 3 vol de bicarbonate de sodium à 0,4 %, puis on l'élue dans 10 vol d'eau. Par des centrifugations successives à 2 000 *g* interposées entre les différents temps, on élimine les sels alcalino-terreux qui empêcheraient la transformation de l'actine fibrillaire en actine globulaire.

On sépare l'actine des structures myofibrillaires au moyen de trois lavages successifs dans 3 vol d'acétone pure.

L'actine G est extraite par l'eau privée de gaz carbonique et additionnée d'ATP à la concentration de 2.10^{-4} M, en vue, selon Mommaerts ([4]), d'augmenter le rendement en actine. L'extraction est conduite sans agitation et pendant une durée de 20 mn seulement pour éviter d'entraîner la tropomyosine.

La solution d'actine G brute obtenue est purifiée selon la technique de Barany, Biro, Molnar et Straub ([7]) que nous avons modifiée : l'actine globulaire G est transformée en actine fibrillaire F en additionnant successivement à 0° avec agitation de l'ATP 2.10^{-5} M à pH 8,2, du bicarbonate de sodium 0,01 M, du chlorure de magnésium 0,025 M. L'actine F est recueillie par centrifugation à 3 000 *g*. L'actine F est transformée en actine G par de l'ATP 2.10^{-4} M à pH 8,2 avec agitation jusqu'à dissolution. Ces opérations de polymérisation et dépolymérisation successives sont répétées trois fois de suite. Nous évitons la dernière opération préconisée par les auteurs qui consiste à reprendre l'actine F par une solution d'ATP 2.10^{-4} M et à centrifuger à 25 000 *g*. L'actine F obtenue après la troisième polymérisation est dialysée à 0° pendant 48 h contre 10 l de solution dépolymérisante dans laquelle on l'a dissoute et qui comporte de l'ATP 1.10^{-4} M, de l'acide ascorbique (0,1 g ‰), du carbonate de sodium 0,001 M, du bicarbonate de sodium 0,001 M, pH 7,8-8. Nous agitons la protéine à l'intérieur du sac de dialyse à l'aide de bulles gazeuses (azote ou air) partant du fond du sac.

Ainsi deux modifications ont été introduites dans la technique de purification de l'actine de Barany et coll. : la mise en œuvre de centrifugations plus lentes après chaque phase du polymérisation et l'absence de centri-

fugation à 25 000 *g* avant la dialyse; l'agitation de la protéine par des bulles gazeuses pendant la dialyse.

Résultats. — Nous obtenons des activités plus élevées que celles des différents auteurs (tableau I).

TABLEAU I.

Activités de l'actine selon la méthode de préparation.

Méthodes,	Nombre M.	$\frac{\Delta \log\eta \text{ relat.}}{\text{mg d'actine}} \times 1000.$
Straub	2,5	45
A. G. Szent-Gyorgyi ([6]) (avec iodure de potassium)	3,8	86
A. G. Szent-Gyorgyi (par ultracentrifugation)	4,3	96
Barany	5,4	113
Nos préparations	7,8	140

Les deux modifications apportées à la technique de purification de l'actine de Barany et coll. décrites ci-dessus influent sur cette activité (tableau II).

TABLEAU II.

Influence des vitesses de centrifugations et de l'agitation sur l'activité de l'actine.

Modalités techniques de purification.	Nombre M.	$\frac{\Delta \log\eta \text{ relat.}}{\text{mg d'actine}} \times 1000.$	Nombre d'expériences.
Par ultracentrifugations à 75 000 *g* sans agitation, pendant la dialyse, selon Szent-Gyorgyi ([6])	4,3	96	2
Par centrifugation à 5 000 *g* et 25 000 *g* (*), sans agitation pendant la dialyse, selon Barany	5,4	113	3
Par ultracentrifugations à 75 000 *g*, avec agitation pendant la dialyse	6,1	120	2
Par centrifugations à 5 000 *g* et 25 000 *g*, avec agitation pendant la dialyse	6,1	120	2
Par centrifugations à 3 000 *g*, avec agitation pendant la dialyse	7,8	140	5

(*) Barany et coll. centrifugent trois fois à 5 000 *g* et une fois à 25 000 *g*.

Discussion. — Si l'on admet que ces mesures sont bien le témoin de la combinaison de l'actine avec la myosine, nos préparations ont un pouvoir de combinaison particulièrement élevé.

Si le rôle joué par l'agitation de la protéine pendant la dialyse est difficile à interpréter, celui de la vitesse de centrifugation doit être discuté.

1. Les centrifugations rapides tassent l'actine F en pellets très denses. Pour être dissous dans l'ATP, ils doivent être agités longtemps et fortement, ce qui peut entraîner une dénaturation de la protéine purifiée.

2. Les centrifugations rapides peuvent entraîner avec l'actine des impuretés, ou des protéines étrangères, dont on ne peut plus se débarrasser au cours des phases ultérieures de la purification.

3. Les centrifugations lentes permettent la conservation d'un activateur [Gelotte (7)].

4. Les centrifugations lentes peuvent permettre de séparer de l'actine un inhibiteur de la combinaison de l'actine avec la myosine. C'est dans ce sens que s'orientent nos travaux actuels qui portent sur l'étude des surnageants des centrifugations à vitesse modérée, et l'essai d'isolement d'une substance inhibitrice.

(1) Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre de type pipette d'Ostwald.

(2) ATP, acide adénosine triphosphorique.

(3) F. B. Straub, *Studies Inst. Med. Chem. Univ. Szeged*, **2**, 1942, p. 3.

(4) W. F. H. M. Mommaerts, *J. Biol. Chem.*, **198**, 1952, p. 445.

(5) M. Barany, N. H. Biro, J. Molnar et F. B. Straub, *Acta Physiol. Acad. Sc. Hung.*, **5**, 1954, p. 369.

(6) A. G. Szent-Gyorgyi, *J. Biol. Chem.*, **192**, 1951, p. 361.

(7) D. Gelotte, *Activin, a low molecular weight substance in the contractile element of muscle*, *Thèse*, Uppsala, 1954, Almqvist Wiksells Boktryckeri AB.

(Laboratoire de Recherches de Biochimie Médicale, Hôpital des Enfants-Malades, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action comparée de l'action thioctique (ou lipoïque) et du glutathion sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin et sur l'intoxication pyruvique expérimentale.* Note (*) de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

L'acide thioctique qui doit une grande partie de son activité à la fonction disulfurée qu'il renferme, exerce sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin une action qui paraît être, comme celle du glutathion, de type alcalosique, et une protection vis-à-vis de l'intoxication pyruvique mortelle, supérieure à celle du glutathion.

L'acide thioctique (ou lipoïque), qui peut exister sous la forme disulfure (—S—S—) et sous la forme dithiol (HS—. . .—SH), paraît indispensable au développement de certains microorganismes; ses propriétés enzymatiques d'oxydation pyruvique laissent à penser qu'il doit prendre place dans le groupe des vitamines.

Nous nous sommes proposé de rechercher l'action qu'il peut exercer sur l'équilibre acido-basique de l'organisme, spécialement sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin. Suivant notre méthode habituelle, l'acide thioctique fut injecté dans la veine marginale de l'oreille de lapins d'un poids moyen de 2 kg, en dispersion aqueuse, à la dose de 20 mg, et des ponctions sanguines intra-cardiaques effectuées avant, 6 à 8 h et 24 h après cette injection, la réserve alcaline étant alors déterminée, selon la

méthode de Van Slyke, et le volume d'anhydride carbonique dégagé exprimé en millilitres pour-cent.

Les résultats obtenus sur six lapins, ainsi que leur moyenne, se trouvent réunis dans le tableau ci-après :

TABLEAU I.

Action de l'injection intraveineuse de 20 mg *d'acide thioctique sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.*

Lapins n°	Réserve alcaline avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
1	31,9	36,9	41,4
2	40,4	40,4	44,3
3	36,6	36,9	40,4
4	29,5	41,9	37,1
5	36,6	36,9	41,4
6	40,4	51,9	38,5
Moyennes	35,9	40,7	40,5

Contrairement à ce qu'on pouvait imaginer, l'acide thioctique entraîne d'une manière assez générale une élévation de la réserve alcaline, plus ou moins prolongée suivant les cas, qui paraît une manifestation d'alcalose. A l'inverse, le pyruvate de sodium entraîne une diminution de la réserve alcaline ([1]) traduisant une imprégnation acidosique assez comparable à celle que provoque l'imprégnation éthylique. L'opposition des deux résultats semble en faveur d'une activité antipyruvique possible de l'acide thioctique.

Pensant que la fonction sulfurée peut être en partie responsable des effets observés sur la réserve alcaline sanguine, nous avons cherché comparativement l'action du glutathion (glutamyl-cystéinyl-glycocolle), dont nous avions déjà constaté les effets antipyruviques ([2]). Une nouvelle série de lapins, de 2 kg environ, reçut comparativement des injections de 50 mg de glutathion (en solution aqueuse chlorurée isotonique). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Action de l'injection intraveineuse de 50 mg *de glutathion sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.*

Lapins n°	Réserve alcaline avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
1	39,5	48,4	50,7
2	29,0	38,5	46,2
3	30,9	30,9	38,5
4	40,4	46,2	39,3
5	28,2	34,7	42,4
6	36,6	48,1	35,7
Moyennes	34,1	41,1	42,1

Les modifications de la réserve alcaline observées sont du même type que celles qui suivent l'injection d'acide thioctique. Ici encore, on note une augmentation de la réserve alcaline, généralement durable, en faveur d'une action de sens alcalosique, neutralisant les effets acidosiques des dérivés pyruviques injectés lors de la production de l'intoxication pyruvique expérimentale.

Il nous est alors apparu indispensable de comparer les effets du glutathion et de l'acide thioctique sur l'intoxication pyruvique. Cette intoxication fut provoquée, comme nous l'avions préalablement effectuée avec un pyruvate sodique préparé par synthèse et renfermant les traces d'un corps, que nous avons baptisé CPF et qui en potentialise la toxicité, à la manière de l'acide malonique, mais beaucoup plus efficacement (3).

Lorsqu'il est injecté par voie intraveineuse à la dose de 20 cg, ce pyruvate entraîne très régulièrement en 1 à 2 mn la mort du Lapin, après manifestations épileptiformes violentes. Injecté par voie intramusculaire 30 mn, puis par voie intraveineuse 3 mn auparavant, le glutathion, utilisé chaque fois à la dose de 50 mg, atténue la crise liée à l'injection de pyruvate et empêche la mort de l'animal; 40 mg ne donnaient que des résultats insuffisants. L'acide thioctique injecté de même manière à la dose de 20 mg et même de 10 mg exerce une action protectrice du même type, et des réactions souvent plus atténuées. La teneur en fonction sulfurée ne suffit pas à expliquer cette différence d'action, le mode d'intervention est vraisemblablement différent.

Conclusions. — Introduit par voie intraveineuse, l'acide thioctique ou lipoïque entraîne chez le Lapin, une élévation de la réserve alcaline plasmatique comparable à celle qui s'observe avec le glutathion.

L'acide thioctique et, à un degré moindre, le glutathion exercent une action neutralisatrice, non seulement des effets acidosiques du pyruvate de sodium, mais aussi de l'intoxication pyruvique expérimentale mortelle.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 517.

(2) *Presse médicale*, **60**, 1952, p. 1662.

(3) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 550, et *Thérapie*, **7**, 1952, p. 327

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude du pouvoir colicinogène parmi les* Escherichia coli *pathogènes pour l'adulte et l'enfant.* Note (*) de M. **Yves Hamon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les *E. coli* pathogènes aussi bien pour les adultes que pour les enfants peuvent élaborer les colicines suivantes : I, V, E, D, B, C, G. Leur état colicinogène les distingue des *E. coli* spécifiques des gastro-entérites infantiles et les rapproche des souches d'*E. coli* banales. Cependant, leurs sérotypes présentent une distribution différente de celle qu'on observe parmi les souches d'*E. coli* banales.

Nous avons recherché la propriété colicinogène parmi 152 souches d'*E. coli* pathogènes pour l'homme et l'enfant ([10]). Ces souches, isolées au cours d'infections variées, ont été obtenues à partir du liquide céphalo-rachidien, du sang, du liquide péritonéal, de la bile, des selles, de l'urine, etc.

Elles appartenaient en grande majorité aux *E. coli* typiques; certaines d'entre elles possédaient les antigènes somatiques suivants : 01 (2 souches), 02 (2), 04 (3), 07 (1), 08 (2), 011 (1), 012 (2), 017 (1), 018 (1), 020 (1) et un antigène 0 différent des antigènes numérotés de 1 à 25 (1 souche).

La recherche du pouvoir colicinogène a été réalisée en déposant une goutte de culture sensible (*E. coli* K 12 S) au contact d'une culture de 48 h sur gélose des différentes souches étudiées, préalablement stérilisée par le chloroforme. Quarante-trois cultures, soit 28,8 % du nombre total, ont été trouvées colicinogènes.

Par la même méthode, nous avons constaté que 19 souches (44,19 % du nombre des souches antibiotiques) agissaient sur certaines cultures de *S. typhi* et *S. paratyphi* B, généralement résistantes aux colicines élaborées par les souches d'*E. coli* des gastro-entérites infantiles (G. E. I.).

L'identification des colicines élaborées a été ensuite effectuée selon la technique de Fredericq ([1]) qui est basée principalement sur la spécificité des mutants sélectionnés par les différentes colicines et, accessoirement, sur diverses propriétés particulières à chacune d'entre elles (morphologie de leur zone d'inhibition sur gélose, sensibilité aux protéases microbiennes, action sur certaines souches de *Salmonella*, etc.). La distribution des diverses colicines, exprimée en nombres absolus et en pourcentages du nombre total de souches étudiées, peut se résumer ainsi : colicine I, seule ou associée aux colicines V, B, D (13 souches : 8,55 %); colicine V, seule ou associée aux colicines I et C (12 souches : 7,89 %); colicines du groupe E, seules ou associées à la colicine C et à des colicines indéterminées (10 souches : 6,57 %; 6 souches élaborent la colicine E 1, 4 la colicine E 2); colicine D, seule ou associée à la colicine I (5 souches : 3,28 %); colicine B associée aux colicines D, G et I (3 souches : 1,97 %); colicine C, seule ou

associée aux colicines V et E (3 souches : 1,97 %); colicine G associée à la colicine B (1 souche : 0,65 %); colicines indéterminées (6 souches : 3,95 %).

La répartition des colicines parmi les souches dont les antigènes somatiques ont été identifiés, est la suivante : antigène 01 (2 souches : I + colicine indéterminée; colicine indéterminée); 02 (2 souches : V, E 1); 04 (3 souches : I, I + B, I + D); 07 (1 souche : E 1); 08 (2 souches : E1+C, V + I); 011 (1 souche : colicine indéterminée); 012 (2 souches : C, colicine indéterminée); 017 (1 souche : E 1); 018 (1 souche : V + I); 020 (1 souche : D); antigène 0 différent des antigènes 01 à 025 (1 souche : V).

Le nombre limité de souches colicinogènes examinées ne nous permet pas de conclure à une relation entre l'état colicinogène de ces bactéries et les diverses manifestations pathologiques qu'elles provoquent. Les souches pathogènes pour l'adulte et l'enfant se distinguent des *E. coli* spécifiques des G. E. I. (2), (3) par l'élaboration des colicines V, C et D, la production moins habituelle des colicines I et G, l'inhibition fréquente des *Salmonella*. Elles se rapprochent, au contraire, des souches d'*E. coli* banales par la forte incidence de la production de la colicine V et la diversité des colicines qu'elles élaborent (1), (4).

Cependant, ces deux groupes d'*E. coli* se différencient par la distribution même des colicines produites (fréquence plus élevée des colicines I, E et D, rareté des colicines B et G, absence probable des colicines H, K et S 4 parmi les souches pathogènes). Cette distribution paraissant caractéristique de chaque sérotype (5), la fréquence des différents sérotypes parmi les *E. coli* pathogènes pour l'adulte et l'enfant doit être différente de celle qu'on observe parmi les souches d'*E. coli* banales.

Cette constatation rejoint les résultats obtenus par Kauffmann (6), Knipschildt (7), Ewertsen et Knipschildt (8), Vahlne (9), etc., qui, par la sérologie, ont démontré la prédominance de certains types sérologiques parmi les souches d'*E. coli* pathogènes isolés du péritoine, de l'appendice, de l'urine et de la bile.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) P. Fredericq, *Bull. Acad. Nat. Med. Belgique*, 18, 1953, p. 126.

(2) P. Fredericq, M. Betz-Bareau et P. Nicolle, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2039.

(3) Y. Hamon et G. Brault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1779.

(4) P. Fredericq, *Rev. Belg. Path. Med. Exptl.*, 19, suppl. 4, 1948, p. 1.

(5) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur* (en préparation).

(6) F. Kauffmann, *Acta Path.*, 21, 1944, p. 20.

(7) H. E. Knipschildt, *Nyt. Nordisk Forlag*, Arnold Busck, Copenhagen, 1945.

(8) H. W. Ewertsen et H. E. Knipschildt, *Acta Path.*, 23, 1940, p. 170.

(9) G. Vahlne, *Gleerupska Univ-Bokhandeln*, Lund, 1945.

(10) Ces souches nous ont été transmises par M. L. Le Minor.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 28 juillet 1958.)

Note présentée le 30 juin 1958, de M. *Meyer Bockstein*, Sur la formule des coefficients universels pour les groupes d'homologie :

Page 398, 4ᵉ ligne en remontant, *au lieu de* : *Comptes rendus*, **248**, 1956 ; *lire* : *Comptes rendus*, **247**, 1958.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1958.

(*Suite et fin.*)

The Nurmijärvi geophysical observatory, by C. SUCKSDORFF and T. HAIKONEN, reprint of *Geophysica* 5 : 4. Helsinki, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Biblioteca Academiei Republicii populare Romine. *Repertoriul general al periodicelor stiintifice si tehnice straine aflate in principalele biblioteci din R. P. R. III Medicina.* Bucarest, 1957; 1 vol. 29,5 cm.

Propulsion supersonique par turboréacteurs et par statoréacteurs, par MAURICE ROY. Conférence générale présentée au premier Congrès international des sciences aéronautiques, Madrid, 8-13 septembre 1958. (s. l. n. d.); 1 fasc. 26,5 cm.

Géologie de l'uranium, par MARCEL ROUBAULT, avec la collaboration de GEORGES JURAIN. Préface de FRANCIS PERRIN (205 figures et cartes, 2 planches hors texte en couleurs, 9 tableaux). Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire(CERN), *Rapport annuel* 1957 1 fasc. 29,5 cm.

Encyclopédie pratique du naturaliste. Tome XX. *Faune des lacs, étangs et des marais*, par LOUIS GERMAIN, 2e édition revisée et augmentée par EUGÈNE SÉGUY (272 figures, 32 planches coloriées). Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 16,5 cm (présenté par M. Grassé).

Collection de Logique mathématique, série A, monographies réunies par Mme PAULETTE FÉVRIER. XIV, *Logique mathématique appliquée*, par H. FREUDENTHAL. Paris, Gauthier-Villars, Louvain, E. Nauwelaerts, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Les grands problèmes des sciences, ouvrages réunis par Mme PAULETTE FÉVRIER. IX, *Corpuscules et champs en théorie fonctionnelle*, par JEAN-LOUIS DESTOUCHES. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Information et cybernétique. I. *Les notions de base*, par LOUIS COUFFIGNAL. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Structure et objet de l'analyse mathématique, par ÉLOI LEFEBVRE. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Présidence du Conseil. Conseil supérieur de la recherche scientifique et du progrès technique. *Rapport annuel juin* 1957-*juillet* 1958. Paris, 1958; 1 fasc. 25 cm.

La primera Casa de las ciencias en Mexico. El real seminario de mineria (1792-1811), por JOSE JOAQUIN IZQUIERDO. Mexico, 1958; 1 vol. 24 cm.

Republic of Indonesia, foundation for nature research (Botanic gardens of Indonesia) (Lembaga pusat penjelidikan alam, Kebun raya indonesia) with the support of the Council for sciences of Indonesia (Madjelio ilmu pengetahuan Indonesia). *An alphabetical list of plant species cultivated in the hortus botanicus Bogoriensis.* Djakarta, 1957; 1 vol. 24 cm.

Indonesian chemical nomenclature. Madjelis ilmu Pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia). Djakarta, 1957; 1 fasc. 24 cm.

An abridged check list and bibliography of west north american marine Mollusca, compiled by A. Myra Keen. Stanford; 1 fasc. 21,5 cm.

Sur les travaux de M. L. A. Antoine, par Alfred Errera, in *Bulletin de la Société mathématique de Belgique,* Tome IX, fascicule 1. Gembloux, J. Duculot, 1957; 1 fasc. 25 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 OCTOBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur le R. P. PIERRE LEJAY, par M. **PIERRE TARDI**.

Le R. P. **PIERRE LEJAY** est décédé dans la nuit du 10 au 11 octobre 1958 des suites d'une brusque hémorragie cérébrale à bord du paquebot *Flandre*, qui nous ramenait l'un et l'autre de la VIIIe Assemblée générale du Conseil International des Unions Scientifiques, qui s'était réunie à Washington du 2 au 6 octobre. Le P. Lejay, en tant que Vice-Président du Conseil International, avait pris une part importante à cette Assemblée générale, précédée des réunions successives du Bureau, puis du Comité exécutif de ce grand Organisme International.

Le P. Lejay était né le 11 juin 1898 à Tamaris-sur-mer (commune de La Seyne), très agréable banlieue de Toulon comprenant de nombreuses villas échelonnées le long d'une magnifique rade, l'un des lieux de séjour préférés des Officiers de marine de la grande base voisine. Le P. Lejay appartenait en effet à une famille de marins : son père avait été promu Contre-Amiral au cours des opérations de la première guerre mondiale, et deux de ses quatre frères — l'aîné et le plus jeune — ont servi comme Officiers de marine. Le plus jeune devait trouver la mort comme Commandant de sous-marin au cours de la deuxième guerre mondiale.

L'influence de ce milieu familial sur notre Confrère fut considérable. Tout imprégné des glorieuses traditions de la Marine française, il en avait conservé, bien qu'il ait suivi une voie différente, les marques de cette grande distinction et de cette civilisation raffinée que nos jeunes enseignes apprennent à respecter sous la direction affectueuse mais intransigeante de leurs « anciens » lors de leurs premiers embarquements. Il en avait, peut-être plus encore, retenu un sens aigu du devoir et de la discipline,

et le goût des voyages lointains qui devait lui faire parcourir le monde comme missionnaire, missionnaire jésuite et missionnaire scientifique.

Il entre dès 1915, c'est-à-dire ses études secondaires à peine terminées, au Noviciat des Jésuites où ses études théologiques sont interrompues par la mobilisation de sa classe. Il poursuit en même temps ses études scientifiques, sanctionnées en 1921 par la Licence, et en 1926 par le Doctorat ès sciences mathématiques. En même temps, un diplôme obtenu en 1919 dans la Section de Radioélectricité de l'École Supérieure d'Électricité devait l'orienter dans un domaine qui le conduira trente ans plus tard à la Présidence de l'Union internationale de Radioélectricité scientifique.

Collaborateur de 1922 à 1926 du Service Méridien et du Service de l'Heure à l'Observatoire de Paris, il est choisi, en 1926, pour l'organisation des mesures de longitudes à l'Observatoire de Zi Ka Wei, l'un des sommets du triangle fondamental sur lequel reposait la détermination d'ensemble dite des Longitudes mondiales, œuvre internationale d'un très grand intérêt, organisée par notre ancien confrère le Général Ferrié. Les difficultés à résoudre dans ce territoire lointain étaient nombreuses et importantes. Elles furent résolues de façon entièrement satisfaisante, en partie grâce au concours et à la compétence de notre confrère, M. Gaston Fayet, qui participait également aux observations. La fermeture du triangle fondamental Alger-San Diego-Zi Ka Wei n'atteignit par un centième de seconde de temps. Fait caractéristique, et qui correspond tout à fait à l'esprit d'efficacité du P. Lejay : les calculs de réduction furent achevés en quelques mois et leur publication eut lieu dès 1927, en avance d'une année sur les publications étrangères.

En 1930, le P. Lejay est nommé Directeur de l'Observatoire de Zi Ka Wei, où il succède au R. P. Stanislas Chevalier. Dans ce poste, il peut donner la pleine mesure de ses talents d'organisateur, de réalisateur et de physicien.

Il n'abandonne pas l'Astronomie, il s'en faut, et, en 1933, il participe, toujours en compagnie de M. Gaston Fayet, à une réédition de l'Opération Mondiale des Longitudes. On pensait que cet intervalle de sept ans, de 1926 à 1933, serait suffisant pour mettre en évidence l'existence ou la non-existence de cette fameuse « dérive des continents » qu'avait cru constater le géographe allemand Wegener. Disons tout de suite que les mouvements constatés en sept ans se trouvèrent inférieurs aux erreurs des observations. Mais soulignons également que cette seconde opération fut d'un extraordinaire intérêt et permit de réaliser d'inestimables progrès tant dans l'Astronomie que dans la chronométrie et dans l'étude de la propagation des signaux horaires radiotélégraphiques. Dans les nombreuses publications qui parurent à cette occasion, les travaux de l'Observatoire de Zi Ka Wei

et de son savant Directeur tinrent une place toute particulière. J'y reviendrai dans un instant.

Je voudrais insister maintenant sur le fait que l'Observatoire de Zi Ka Wei n'est pas un Observatoire purement astronomique, cette catégorie de travaux étant plus particulièrement cantonnée dans son annexe de Zo Sé. L'ensemble est plus spécialement orienté vers la Météorologie et le Magnétisme — et c'est dans la direction de cet ensemble que le P. Lejay allait révéler ce qu'il était avant tout : un Géophysicien, et plus simplement un physicien de grande classe.

L'objectif essentiel de l'Observatoire météorologique de Zi Ka Wei résidait dans la prédiction des typhons, ces cataclysmes météorologiques qui ravagent si fréquemment les côtes Ouest du Pacifique. Cet objectif, sous la direction du P. Lejay, fut magnifiquement atteint, et l'Observatoire de Zi Ka Wei devint rapidement connu du moindre navigateur de ces parages.

Mais, par un processus scientifique que nous retrouverons ailleurs, nous allons voir le Directeur de cet Observatoire conduit, pour mieux remplir sa mission, à s'intéresser de plus en plus près à de nombreux problèmes concernant l'atmosphère et la haute atmosphère. Et cela d'autant plus complètement que son Observatoire n'était pas seulement un observatoire météorologique mais aussi un Observatoire magnétique.

Dans le domaine de la *Radioélectricité*, ses études portent particulièrement sur la propagation à grande distance des perturbations orageuses du champ électrique et sur les caractéristiques si complexes de ces « parasites » atmosphériques qui sont familiers au moindre amateur de T. S. F., sur les applications de la technique des impulsions en haute fréquence, sur le radio-sondage automatique de grande puissance, sur la mesure de la hauteur des nuages. Et, à titre d'application, il met au point, en même temps, des méthodes encore utilisées de nos jours pour l'étude spectroscopique des gaz raréfiés excités par des courants de haute fréquence et pour l'étude des spectres de luminescence.

Dans le domaine de la *Météorologie physique*, il débute par une étude spectrographique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, et continue par l'étude de l'absorption du rayonnement solaire, soit par l'oxygène de l'air, soit par les poussières. Il est tout naturellement conduit à déborder du cadre de ces études et à traiter à fond le problème de l'ozone et de la haute atmosphère.

D'ores et déjà, il s'intéresse à l'*Ionosphère* qui devait devenir plus tard l'objet essentiel de ses études. Il installe à Zi Ka Wei un poste ionosphérique basé sur la méthode des échos. Il est le premier à étudier non seulement les variations de la hauteur des couches ionisées, mais également les variations du pouvoir réflecteur de ces couches. Il y introduit un

perfectionnement essentiel : l'emploi de signaux à début et à fin très brusques, dits « signaux rectangulaires », qui donnent des résultats incomparablement supérieurs.

Mais revenons à ses deux déterminations de longitudes fondamentales.

Nous allons voir comment, par un processus psychologique et scientifique analogue à celui dont nous venons de parler, ces opérations d'ordre pratique allaient le conduire à des travaux scientifiques d'un extrême intérêt dans une voie qui n'est qu'en apparence différente.

En 1926 et en 1933, le P. Lejay est frappé par les irrégularités de marche et d'inscription des pendules astronomiques dont il dispose. Il commence par mettre au point un système de synchronisation à distance, en supprimant les contacts et crée un chronographe comportant un oscillographe photographique à déroulement rapide. Puis, de l'étude des pendules de son observatoire, il passe tout naturellement à l'étude des pendules de gravité. L'emploi de pendules *inversés*, où la masse oscillante est reliée au support par une lame élastique située à sa base, était déjà « dans l'air », si l'on peut dire. Mais il ne suffit pas en Physique qu'une idée existe, il ne suffit même pas qu'elle soit bonne, il faut trouver quelqu'un pour la réaliser et cela est encore plus difficile s'il s'agit de réaliser un instrument à la fois très sensible et très précis.

Il s'établit alors une collaboration extrêmement féconde entre le P. Lejay et un autre grand Physicien d'une extraordinaire habileté, Fernand Holweck, collaboration qui ne devait prendre fin qu'avec l'assassinat d'Holweck par la Gestapo en 1943.

Le pendule Holweck-Lejay était un pendule inversé à lame d'élinvar de construction et de réalisation extrêmement difficiles, dans lequel l'action de la pesanteur était équilibrée presque complètement par l'élasticité de la lame, de telle sorte que son équilibre fût presque indifférent. Sa sensibilité aux variations de g devenait alors en gros 200 fois supérieure à celle d'un pendule ordinaire.

Le P. Lejay eut l'idée d'utiliser l'appareil non pas pour accroître la précision des mesures pendulaires (il savait bien qu'il se heurterait là à un « mur » infranchissable), mais pour simplifier considérablement les conditions d'emploi. Une mesure de g à 1 mgal près, c'est-à-dire avec six chiffres significatifs exacts, devenait alors possible en 20 mn, ce qui, à l'époque, paraissait incroyable. Évidemment, il ne pouvait s'agir que d'un instrument *d'interpolation* avec étalonnage préalable sur des bases connues. Mais la facilité d'emploi, la possibilité d'opérer par circuits fermés, et, en fin de compte, la fidélité des résultats en faisaient un outil incomparable pour la connaissance détaillée du champ de pesanteur terrestre, problème fondamental de la Géodésie, qui sait en tirer des conséquences importantes, telles que la situation relative exacte des divers

continents (quand ils ne sont pas reliés entre eux par des triangulations) et telles que l'étude de la répartition des masses internes du globe.

Évidemment aussi des progrès considérables ont été réalisés depuis dans le domaine des pendules d'interpolation, parmi lesquels le pendule Holweck-Lejay reste indiscutablement le premier, et celui dont on s'est servi le plus longtemps.

Et l'on vit alors à partir de 1933 le P. Lejay prendre le bâton du pèlerin — ou plutôt l'automobile du missionnaire moderne — et sillonner les parties les plus diverses du monde pour jeter, par ses observations personnelles, les bases de ce réseau gravimétrique mondial homogène qui devait occuper particulièrement ses dernières années : mesures en France au cours de ses congés, mesures dans le Proche-Orient au cours de ses voyages vers la Chine, mesures en Indochine, aux Philippines, au Japon et en Chine naturellement, aussi bien sur le littoral que dans l'intérieur du pays.

Dès 1927 à Prague, le P. Lejay avait assisté à l'Assemblée générale de l'Union Géodésique et Géophysique internationale. Il devint un fidèle de ces réunions triennales et fut frappé, dès le début, par l'importance de la collaboration internationale, plus particulièrement dans les domaines qui l'intéressaient : la Géodésie, la Géophysique, l'Astronomie et la Radioélectricité scientifique. Dans ces domaines en effet, il ne s'agit pas seulement de contacts entre les hommes et d'échanges d'idées. Il s'agit *avant tout* d'organiser des travaux à l'échelle mondiale, et pour cela, le P. Lejay était passé maître.

Aussi ses succès dans le domaine international furent-ils considérables.

A l'Association internationale de Géodésie, il est pendant six ans Président de la Section de Gravimétrie et reste chargé de fonder et de diriger le Bureau Gravimétrique international, avec pour tâche essentielle l'établissement d'un réseau gravimétrique mondial homogène.

A l'Union internationale de Radioélectricité scientifique, il est Vice-Président de 1950 à 1952 et Président de 1952 à 1957.

En 1955, il est élu Vice-Président du Conseil International de toutes les grandes Unions Scientifiques internationales et il est confirmé dans ces fonctions en octobre 1958, quelques jours seulement avant sa mort.

Sur le plan national, il est de 1950 à 1956 Président du Comité National français de Géodésie et de Géophysique, poste où il succède à notre confrère, M. Charles Maurain. En 1955, lorsqu'il s'agit de créer cette organisation complexe de l'*Année Géophysique Internationale*, il est nommé à la fois Membre du Comité international d'Organisation et Président du Comité National français. Et cette dernière fonction, je puis en témoigner, fut bien loin d'être pour lui une simple fonction honorifique. Correspondant du Bureau des Longitudes en 1937, il en est élu Membre titulaire en 1954, Vice-Président en 1956 et en était le Président pour la période 1958-1959.

Le P. Lejay appartenait aux cadres du Centre National de la Recherche Scientifique comme Directeur de Recherches, plus spécialement attaché au Laboratoire national de Radioélectricité et aux mesures ionosphériques. Il avait été élu en 1935 Correspondant de la Section de Géographie et Navigation, et en 1946 Membre non résidant de notre Compagnie, à une époque où l'on pouvait espérer que l'éviction des Occidentaux du territoire de la Chine n'était pas définitive.

Fils de marin, frère de marin, le P. Lejay est mort en mer. Nous sommes en droit de dire que, en fait, il est mort « à la mer », comme son plus jeune frère. Il est mort *en service commandé*, au retour d'une mission officielle où il était allé défendre des idées qui lui étaient chères et qui sont celles de tous ses confrères et collègues français.

Sa santé depuis quatre ans laissait beaucoup à désirer. Mais déjà en 1954, au sortir à peine d'une grave crise cardiaque, il avait tenu à assister coup sur coup aux Assemblées générales de l'Union de Radioélectricité scientifique internationale à La Haye — et de l'Union Géodésique et Géophysique internationale à Rome. Il recommença en 1957, alors que sa santé était loin de s'être améliorée. Mais les deux réunions successives avaient lieu cette fois, l'une au Colorado, l'autre au Canada. Le voyage, que nous fîmes ensemble en grande partie, s'effectua sans incident, mais non sans fatigue.

Le P. Lejay était pleinement conscient du danger qu'il courait en partant au mois de septembre pour Washington, où l'attendait en outre une importante réunion gravimétrique internationale. C'est en toute connaissance de cause qu'il a entrepris ce voyage. Il ne cachait pas à ses intimes que l'idée de la mort ne l'effrayait pas, mais seulement la crainte d'une déchéance physique irrémédiable. Cette épreuve lui aura été épargnée. Nous sommes nombreux à regretter que cette fin soit arrivée alors que notre Confrère venait à peine d'atteindre sa soixantième année.

Au nom de l'Académie des Sciences, et aussi au nom de ses amis et de ses collaborateurs, j'adresse à sa famille l'expression de nos condoléances pour le grand deuil qui la frappe et qui frappe en même temps la Science française et la Science internationale.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante à étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Étude des manœuvres rythmiques susceptibles de provoquer le déversement maximum dans le cas d'une chambre d'équilibre à étranglement.

Dans un travail récent ([1]) nous avons considéré une chambre d'équilibre déversante ordinaire et étudié les manœuvres rythmiques les plus dangereuses

au point de vue du volume déversé. Nous allons montrer comment le même problème peut être traité par la méthode graphique dans le cas d'une chambre d'équilibre dont la base est munie d'un dispositif d'étranglement.

La succession de manœuvres envisagée demeure la même que précédemment, et nous supposons toujours la longueur du seuil infinie, ce qui permet de négliger les phénomènes d'accumulation et les variations de la contrepression résultant des variations de la charge pendant le déversement. Nous conservons les notations classiques.

On part de l'instant où le déversement s'achève.

1. La vitesse dans le canal d'amenée étant dirigée vers la chambre d'équilibre, on a les équations

$$(1)\qquad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + z - p - r = 0 \quad \text{ou} \quad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z-p-r}{v}, \\ w = v, \quad p = p_0\, w^2 = p_0 v^2, \quad r = r_0 v^2, \end{cases}$$

avec les conditions initiales :

$$z = a, \quad w = v = 0, \quad p = r = 0, \quad \frac{dv}{dz} = \infty,$$

le rayon de courbure ρ a pour valeur

$$\rho = \frac{[v^2 + [z - (p_0 + r_0)v^2]^2]^{\frac{3}{2}}}{|z^2 + v^2 - (p_0 + r_0)^2 v^4|},$$

ρ est égal à a, à l'instant initial.

La courbe (z, v) part donc du point $A_0(z = a, v = 0)$ avec une tangente verticale, le centre de courbure étant à l'origine des coordonnées.

La méthode classique, basée sur la construction des normales, permet de tracer la courbe (z, v) en utilisant la parabole P + R d'équation $z = (p_0 + r_0)v^2$ jusqu'au point A_1 où elle coupe cette parabole et où s'annule dv/dz : la vitesse $w = v$ est alors négative, c'est-à-dire dirigée vers le réservoir, et maximum en valeur absolue.

2. On réalise alors l'ouverture instantanée des turbines, avec le débit Q_0. Le point de fonctionnement saute en $A'_1(z'_1 = z_1,\ v'_1 = v_1 - 1)$ et, dans les équations (1), on a maintenant

$$(2)\qquad w = v + 1, \quad p = p_0(v + 1)^2.$$

La construction des normales utilise maintenant la parabole P′ + R d'équation

$$z = r_0 v^2 + p_0(v + 1)^2$$

qui fournit, en particulier, la normale en A'_1, où le rayon de courbure a pour valeur

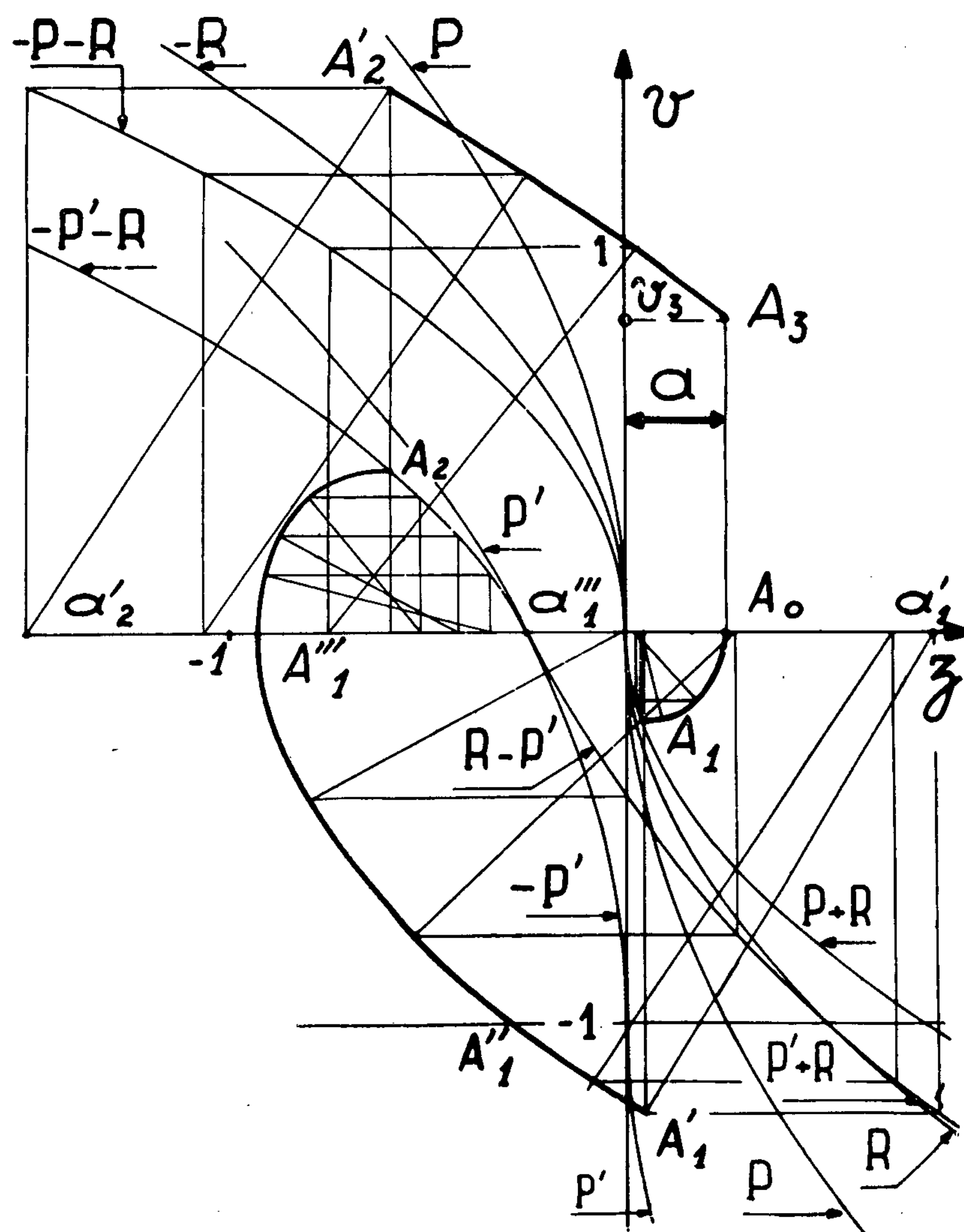
$$\rho'_1 = \frac{[v'^2_1 + [z'_1 - p_0(v'_1 + 1)^2 - r_0 v'^2_1]^2]^{\frac{3}{2}}}{|v'^2_1 + [z'_1 - p_0(v'_1 + 1)^2 - r_0 v'^2_1][z'_1 - p_0 + (p_0 + r_0)v'^2_1]|}.$$

Au-delà de A''_1, d'ordonnée $v = -1$, w devient positif et les équations deviennent

$$(3)\qquad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + z + p - r = 0 \quad \text{ou} \quad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z+p-r}{v}, \\ w = v + 1, \quad p = p_0 w^2 = p_0(v+1)^2 \quad r = r_0 v^2, \end{cases}$$

la parabole de construction des normales est R — P′ d'équation

$$z = -p_0(v+1)^2 + r_0 v^2.$$



La courbe (z, v) coupe l'axe des z en A'''_1, point où la tangente est verticale et où le centre de courbure est au point $(-p_0, 0)$ de l'axe des z.

Au-dessus de A'''_1, v devient positif et la première équation du système (3) devient

$$(4)\qquad v\frac{dv}{dz} + z + p + r = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz} = -\frac{z+p+r}{v}.$$

On utilise, pour les normales, la portion de la parabole — P′ — R d'équation

$$z = -p_0(v+1)^2 - r_0 v^2$$

et l'on arrive au point A_2, où cette parabole coupe la courbe (z, v) : en ce point, dv/dz est nul et v est maximum, ainsi que $w = v + 1$.

3. On arrête instantanément le débit Q_0 des turbines.

Le point de fonctionnement saute de $A_2(z_2, v_2)$ en $A'_2(z'_2 = z_2,\ v'_2 = v_2 + 1)$ au-delà duquel, on a

$$p = p_0 w^2 = p_0 v^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

La construction des normales se fait à partir de la portion de la parabole — P — R d'équation

$$z = -(p_0 + r_0) v^2.$$

Celle-ci fournit la normale en A'_2 où le rayon de courbure a pour valeur

$$\rho'_2 = \frac{\left[v'^2_2 + (z'_2 + (p_0 + r_0) v'^2_2)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\left| z'^2_2 + v'^2_2 - (p_0 + r_0)^2 v'^4_2 \right|}.$$

La construction s'arrête au point $A_3(a, v_3)$, d'abscisse a, correspondant à l'instant où le déversement commence avec un débit initial :

(5) $$Q_3 = f W_3 = v_3 Q_0.$$

4. En appliquant les formules que nous avons établies dans un travail antérieur ([2]), nous calculons alors la durée θ du déversement et le volume total déversé Ω_d :

(6) $$\theta = \frac{L W_0}{g\sqrt{A(P_0 + R_0)}} \operatorname{arc\,tg} \frac{W_3}{W_0}\sqrt{\frac{P_0 + R_0}{A}},$$

(7) $$\Omega_d = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{P_0 + R_0} \operatorname{Log}\left[1 + \frac{P_0 + R_0}{A}\,\frac{W_3^2}{W_0^2}\right],$$

ou encore

(8) $$\frac{\theta}{T} = \frac{1}{2\pi\sqrt{a(p_0 + r_0)}} \operatorname{arc\,tg} v_3 \sqrt{\frac{p_0 + r_0}{a}},$$

(9) $$\frac{\Omega_d}{Q_0 T} = \frac{1}{4\pi(p_0 + r_0)} \operatorname{Log}\left[1 + \frac{p_0 + r_0}{a} v_3^2\right].$$

5. Dans cette étude, nous supposons, comme nous l'avons fait en l'absence d'étranglement, que les manœuvres de fermeture ou d'ouverture des turbines correspondent aux valeurs absolues maxima de la vitesse dans le canal d'amenée.

En réalité nous avons montré ([3]) que pour les cheminées à étranglement, les manœuvres les plus dangereuses se situent à des instants légèrement postérieurs à ceux que nous avons retenus.

Etant donné que la détermination précise de l'instant correspondant aux manœuvres les plus dangereuses, est longue et délicate, nous avons jugé préférable la méthode adoptée, méthode qui conduit à des écarts relativement faibles vis-à-vis de la manœuvre rythmique qui serait en toute rigueur la plus dangereuse.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 837.

(2) *Comptes renaus*, **235**, 1952, p. 338.

(3) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 932.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Ombellifères. Développement de l'embryon chez l'*Hydrocotyle vulgaris *L.* Note (*) de M. **René Souèges.**

Les processus embryogéniques de l'*Hydrocotyle vulgaris*, représentant des Hydrocotylées, ne se séparent pas, malgré certaines irrégularités, de ceux des espèces de la tribu voisine des Saniculées. En comparant l'archétype du *Viola*, auquel se rapportent ces espèces, avec les deux autres archétypes reconnus chez les Ombellifères, on peut se faire une idée du degré d'hétérogénéité que peut atteindre la famille

Ce n'est pas sans quelque étonnement qu'on se trouve amené à distinguer, parmi les nombreuses divisions que comportent les Angiospermes, certaines grandes familles, chez lesquelles se produisent de profondes variations, indices certains d'une très nette diversité d'origine, dans le plan fondamental de leurs formes embryonnaires, alors que, d'après la morphologie externe, d'après l'organisation florale surtout, elles paraissent constituer des groupements naturels, homogènes. Au nombre de ces familles il faut compter, par exemple, les Papilionacées, les Boragacées, très vraisemblablement les Orchidacées et les Ombellifères.

Dernièrement, en 1955, à la suite de mes observations relatives au *Seseli montanum* L. (1), je faisais remarquer que les espèces d'Ombellifères, déjà examinées au point de vue embryogénique, s'apparentent à trois archétypes, chefs de file occupant, dans le système périodique, des cases bien distinctes : l'archétype du *Viola tricolor* L., de la première période, série B, 2e groupe embryogénique, mégarchétype III; celui du *Polemonium cæruleum* L., de la première période, série C, 5e groupe, mégarchétype V; enfin l'archétype qui a été provisoirement rapporté au *Ligustrum ovalifolium* Hassk., de la deuxième période, série C′, 11e groupe, mégarchétype III.

Les quelques espèces ainsi réparties représentent la presque totalité (sept ou neuf selon les auteurs) des tribus de la famille. Les deux représentants l'*Astrantia major* L. et l'*Eryngium amethystinum* L., de la tribu des Saniculées, qui ont offert des caractères embryogéniques concordants, sont venus se rattacher à l'archétype du *Viola tricolor*. Les Hydrocotylées sont très voisines des Saniculées : les deux sont des Ombellifères dites imparfaites, c'est-à-dire à ombelles simples, et leurs achaînes ne présentent pas de bandelettes; elles se séparent l'une de l'autre par la structure de l'endocarpe et les caractères extérieurs du fruit; l'endocarpe est mou et le fruit est cylindrique, hérissé, chez les Saniculées, tandis que, chez les

Hydrocotylées, l'endocarpe est lignifié et le fruit lisse, comprimé latéralement.

L'*Hydrocotyle vulgaris* L. ou Écuelle d'eau (de ὕδωρ, eau; κοτύλη, écuelle), représentatif de la tribu des Hydrocotylées, est l'espèce sans aucun doute la plus simple de la famille; elle ne possède pas tous les caractères généraux qui définissent cette dernière; elle se singularise par sa petite taille, son port très spécial, ses feuilles simples et entières, son inflorescence, ses fleurs très petites subsessilles, l'absence de carpophore. Il s'agit de savoir si ces particularités incontestablement assez bien accusées, peuvent avoir des rapports avec des modalités, également diverses, qui présenteraient les processus du développement des formes embryonnaires.

L'œuf, globuleux (*fig.* 1) au moment de la fécondation, s'allonge peu après (*fig.* 2) avant de se partager transversalement en deux cellules superposées *ca* et *cb* (*fig.* 3). La cellule basale se sépare ensuite, par une cloison également transversale en deux nouveaux éléments superposés, *m* et *ci*; la cellule apicale, à son tour, se segmente bientôt par une paroi oblique, isolant les deux blastomères dissemblables, hétérodynames, *a* et *b* (*fig.* 5 à 7). Une tétrade en B^2 se trouve ainsi constituée (*fig.* 5) à la deuxième génération cellulaire.

A la génération suivante, par bipartitions, se développe un proembryon octocellulaire à quatre étages, *q*, *m*, *n* et *n'* (*fig.* 8, 9). Les deux éléments *a* et *b* donnent naissance à quatre quadrants groupés en tétraèdre dont l'un, au sommet, représente une cellule épiphysaire, *e*; la cellule intermédiane *m* se divise en deux éléments juxtaposés et la cellule inférieure, *ci*, en deux cellules superposées *n* et *n'*. Les divisions, en *m* et *ci*, précèdent généralement celles qui se produisent en *a* et *b*, comme le démontrent les figures 6 et 7. En 7, la cellule basale a déjà engendré cinq éléments dont l'un est en division, alors que *a* et *b*, en disposition antéro-postérieure, sont encore indivis. En outre, apparaissent quelques irrégularités. Signalons que, en 6 par exemple, *ci* s'est cloisonné obliquement, séparant deux cellules dont il est difficile de prévoir les destinées.

Les figures 10, 11, 12, 15 donnent une idée des processus de division, à l'intérieur des quadrants, bien qu'il soit difficile de déterminer exactement l'orientation des parois de segmentation et leur ordre de succession. Dans les trois quadrants sous-épiphysaires, c'est-à-dire en *b* et dans la cellule sœur de l'épiphyse, s'établissent des cloisons transversales qui séparent inférieurement une couche sous-épiphysaire (*fig.* 11, 12) qui se dédouble bientôt en deux assises (*fig.* 12, 15) dont l'une, vers le bas, au voisinage de *m*, deviendra le primordium de la tige hypocotylée, et dont l'autre, vers le haut, produira la zone cotylédonaire ou partie cotylée *sensu stricto*. Cette partie, avec l'hypophyse au sommet, constitue la partie cotylée *sensu lato*, *pco* (*fig.* 13, 14 et suiv.).

La cellule épiphysaire se segmente par parois d'abord anticlines, voisines de l'axe (*fig.* 11, 13, 15, 18, 19, 20) auxquelles succèdent des cloisons généralement tangentielles (*fig.* 12, 15, 18) parfois encore anticlines orientées, verticalement (*fig.* 13, à droite) ou transversalement (*fig.* 14, à gauche). Il est parfois difficile de séparer les éléments engendrés par l'épiphyse de ceux qui proviennent de la zone cotylédonaire (*fig.* 16, 19).

Les blastomères juxtaposés de l'étage *m* (*fig.* 6 à 9) donnent naissance à la partie inférieure de l'hypocotyle, c'est-à-dire à la radicule. Tout d'abord, ils se divisent longitudinalement, quelquefois transversalement (*fig.* 12 à droite, 14 à gauche) et se décomposent bientôt en deux assises (*fig.* 13, 15, 17 et suiv.), dans lesquelles le dermatogène se montre plus ou moins tôt bien séparé (*fig.* 19, 20) de cellules intérieures, dont les unes, vers le bas, se comportent déjà comme initiales de l'écorce de la racine, tandis que les autres, vers le

haut, par divisions longitudinales donnent naissance aux premiers éléments du périblème et du plérome dans cette région (*fig.* 17, 19, 20, 22).

Le blastomètre *n* (*fig.* 7 à 10), en règle générale, se partage deux fois longitudinalement en quatre cellules circumaxiales (*fig.* 11, 16, 20), qui, après de nouvelles parois longitudinales le plus souvent, prennent des cloisons transversales ou assez diversement orientées pour donner (*fig.* 23, 25) les deux premières assises de la partie centrale de la coiffe. Dans

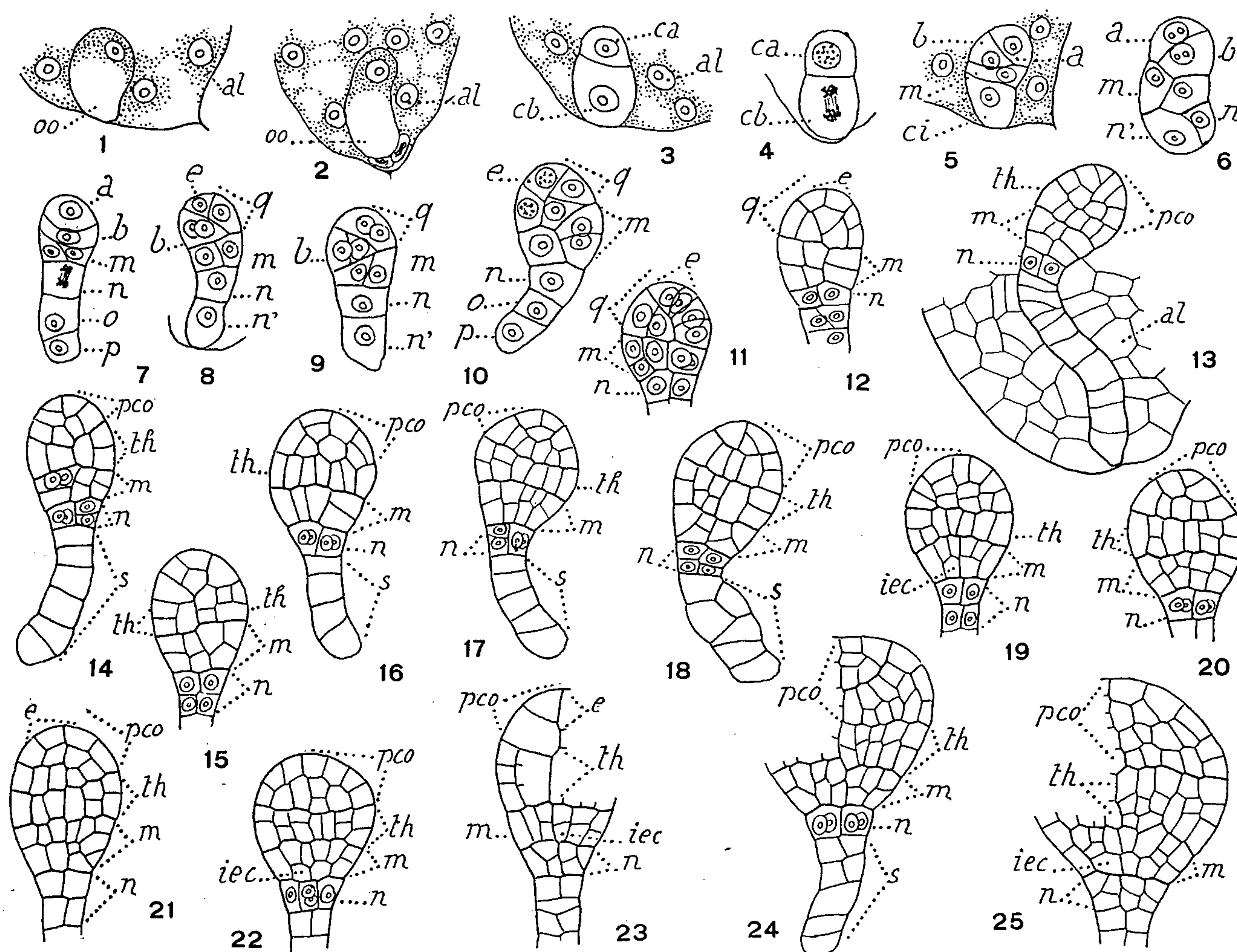


Fig. 1 à 25. — *Hydrocotyle vulgaris* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *oo*, oospore; *al*, albumen; *ca* et *cb*, cellules, apicale et basale, du proembryon bicellulaire; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou rudiment de la racine; *ci*, cellule inférieure de *cb*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *q*, quadrants; *e*, épiphyse; *th*, primordium de la tige hypocotylée; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *iec*, initiales de l'écorce radiculaire; *s*, suspenseur. (G × 340.)

d'autres cas, *n* se segmente transversalement (*fig.* 7, 15, 18, 21) en deux éléments superposés, dont l'un, au voisinage de *m*, remplaçant sa cellule-mère dans ses fonctions, devient générateur du primordium de la coiffe, tandis que l'autre entre dans la construction du suspenseur.

Celui-ci tire surtout origine des éléments *o* et *p* (*fig.* 7, 8, 9) ; son développement procède surtout par divisions transversales, auxquelles se mêlent parfois des cloisonnements diversement orientés (*fig.* 18). Il se montre très variable dans ses dimensions (*fig.* 13, 24) et même dans sa forme, normalement filamenteuse avec cellules assez aplaties ; il se courbe plus ou moins, se contourne même étrangement (*fig.* 13), de telle sorte qu'il est très rare de pouvoir le rencontrer tout entier dans les préparations.

En définitive, les lois qui président au développement de l'embryon chez l'*Hydrocotyle vulgaris* sont fondamentalement les mêmes que celles qui ont été observées chez l'*Astrantia major* L. et l'*Eryngium améthystinum* L.; même tétrade en B_2, même proembryon octocellulaire à quatre étages, mêmes destinées de ces étages. Ainsi, se trouvent resserrés les liens qui unissaient déjà les deux tribus (Hydrocotylées et Saniculées) des Ombellifères imparfaites.

C'est à l'archétype embryonomique du *Viola tricolor* L. qu'elles viennent se rattacher. Mais il faut ajouter que leur étude apporte au tableau récapitulatif des lois de l'archétype des précisions et un complément intéressants; le blastomère *ci*, qui, dans le *Viola*, fournit seulement le primordium de la coiffe sans traces de suspenseur, se décompose, chez les trois Ombellifères imparfaites, en deux étages *n* et *n'* dont l'un donne le primordium de la coiffe, *co*, et l'autre un suspenseur bien développé. A remarquer, en outre, que, dans tous les cas, on trouve des formes de construction comparable; par exemple la figure 6, relative à une forme hexacellulaire de l'*Hydrocotyle*, reproduit exactement la figure par laquelle a été représenté, en 1937 ([4]), le proembryon hexacellulaire du *Viola tricolor*.

Certaines irrégularités ou variations plus ou moins profondes ont été observées chez l'*Hydrocotyle vulgaris*, accidentelles ou provoquées par des facteurs héréditaires. La forme du corps de l'embryon proprement dit avant la naissance des cotylédons est sphérique, parfois plus ou moins ovoïde; des différences de vitesse de la segmentation dans les premiers blastomères et dans les assises, appelées à produire la zone cotylédonaire et les deux parties, supérieure et inférieure, de l'hypocotyle, entraînent une certaine discordance dans le développement des régions et parfois de la confusion dans leurs limites de démarcation; le primordium de la coiffe tire origine tantôt du blastomère *n*, tantôt semble-t-il de sa cellule-fille supérieure; enfin le suspenseur, avec les différents individus, offre une forme et des dimensions fort dissemblables.

On peut essayer de dégager, dès maintenant, quelques considérations générales concernant les affinités phylétiques de la famille, en prenant pour bases les trois archétypes embryonomiques auxquels se rattachent les espèces examinées jusqu'ici.

A. Type du *Viola tricolor*. — Se rapportent à ce type les trois Ombellifères imparfaites dont il est question dans cette Note. Avec le *Viola*, elles prennent rang dans le deuxième groupe embryogénique, où l'on trouve déjà le *Geum urbanum* L.; elles offriraient ainsi des rapports avec les Dialypétales se rattachant au type des Rosacées ([5]). On peut, à cet égard, faire remarquer que leurs formes octocellulaires sont identiques, quant à l'origine et à la disposition de leurs éléments, à celles du *Geum*. C'est avec juste raiso n que certains systématiciens ([6]) ont pu émettre l'opinion, d'après

laquelle les Ombellifères tireraient origine d'un plexus caliciflore, souche primitive d'où se seraient détachées les Ombellales d'une part, les Rubiales d'autre part.

B. Type du *Polemonium cæruleum*. — Ressortissent à ce type les *Silaus*, *Peucedaneum* et *Seseli* qui ont pu être examinés. Les espèces de ces genres s'apparentent manifestement aux Rubiales, et également aux Solanales (ou Polémoniales), puisqu'il découle de mes observations sur le *Richardsonia pilosa* H. B. et K. (7) que ces deux alliances font partie de la même famille embryogénique. Dans tous les cas, ces espèces se rattachent au mégarchétype V de la première période; leurs formes octocellulaires, en général, sont celles de l'*Hyoscymus niger* L., séparées en six étages offrant mêmes origines et mêmes destinées. L'étage supérieur seul, *cc*, diffère, chez le *Polemonium* et les Ombellifères qui lui sont affines, par la disposition de ses éléments et l'individualisation au sommet d'une cellule épiphysaire; Ph. Van Tieghem (8), faisant état des caractères communs de leurs organes femelles de reproduction, a réuni dans un même ordre, les Solaninées, et dans un même sous-ordre, les Ombellinées, les deux familles des Solanacées et des Ombellifères.

C. Type du *Ligustrum ovalifolium* Hassk. — Des représentants des genres *Apium*, *Daucus*, *Anthriscus*, *Torilis*, *Laserpilium* et *Ammi* sont venus se ranger à côté de ce type. Un tableau récapitulatif des lois qui le définissent a été publié ici même en 1954 (9). Ce tableau fait encore ressortir les plus étroites affinités de ces Ombellifères avec des Gamopétales-Isostémones, à fleurs régulières, plus particulièrement avec les Oléacées et les Gentianacées de l'alliance des Gentianales (Contortées). Il y a identité presque absolue des lois avec l'Oléacée qu'est le *Ligustrum*; avec les Gentianacées (*Gentiana asclepiadea* L., *Erythræa Centaurium* Pers.) (10), s'il apparaît des différences essentielles, dont l'une détermine l'appartenance de ces deux espèces au mégarchétype V, au lieu du mégarchétype III, les caractères primordiaux dominants sont communs et assignent à toutes ces plantes leur place dans la deuxième période du système embryogénique, dans le même groupe de la série C', la même sous-série, par leur tétrade *troisième* en A_1. Il convient d'ajouter que la case qu'occupe, dans la deuxième période, l'archétype de l'*Armeria plantaginea* Willd., auquel se rapportent les deux Gentianacées, correspond à la case commandée dans la première par l'archétype de l'*Hyoscyamus* (Solanale).

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 265.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 328; *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., p. 54, Hermann, Paris, 1951.

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 674 et **240**, 1955, p. 1596.

(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 169; *Embryogénie et Classification*, 3e facs., p. 53, Hermann, Paris, 1948.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1070 et 1197; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 645; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., p. 47, Hermann, Paris, 1948.

(6) H. S. Jurica, *Bot. Gazet.*, 74, 1922, p. 300.

(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 5.

(8) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 77, 1930, p. 510.

(9) R. Souèges, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 141.

(10) P. Crété, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 768 et 1448

TÉRATOGENÈSE. — *Sur une malformation déterminée par un refroidissement temporaire de l'œuf de Poule permettant l'éclosion et le développement normal du poussin.* Note (*) de M. **Paul Ancel.**

La technique du refroidissement temporaire de l'œuf de poule permet de démontrer qu'une malformation existant chez un adulte est déterminée par le refroidissement.

Les auteurs qui ont étudié l'action tératogène de nombreux agents physiques ou chimiques au cours de l'incubation d'œufs de Poule ont d'ordinaire prélevé les embryons avant le jour de l'éclosion, leurs expériences ayant pour objet de savoir si l'agent utilisé avait une action tératogène et si la variété de malformation obtenue dépendait de la nature de l'agent.

Aucune recherche n'a encore démontré à notre connaissance qu'un de ces agents mis en œuvre au cours de l'incubation était capable de produire une malformation dont pouvait se montrer porteur un poussin après l'éclosion. Personnellement nous avons élevé pendant une dizaine de jours un poussin anoure provenant d'un œuf dans lequel avait été injecté au deuxième jour de l'incubation du méthylarsinate disodique. Mais comme l'anourie est une malformation qu'on rencontre à l'état spontané (1 % environ), il n'était pas possible d'avoir la preuve que le cas observé n'était pas de nature génétique.

Les très nombreuses substances chimiques dont nous avons étudié l'effet tératogène ne nous ayant pas permis de savoir si des malformations produites par ces substances pouvaient s'observer chez des poussins, nous avons essayé l'action de la carence en oxygène.

Nous avons revêtu les œufs partiellement ou totalement d'un ciment obtenu par un mélange de talc avec du silicate de soude, pour éviter l'effet toxique des vernis utilisés par divers auteurs. Ces recherches faites sur 689 œufs de Leghorn ont montré que ce ciment avait un pouvoir tératogène mais aucun embryon porteur de malformations n'est arrivé à l'éclosion malgré les nombreuses variétés d'expériences entreprises.

Il n'en a pas été de même lorsque nous avons utilisé comme agent tératogène le refroidissement temporaire de l'œuf en le plaçant pendant deux ou trois jours hors de la couveuse à une température variant de 17 à 24°, à une période bien déterminée mais variée du développement. Des expériences (¹) portant sur 699 œufs nous ont montré que cette technique permet d'obtenir de nombreux embryons porteurs de malformations dont la nature diffère avec le jour de l'incubation où le refroidissement débute.

Dans de nouvelles expériences, nous avons recherché quelles étaient les malformations compatibles avec l'éclosion et à élever quelques-uns des poussins qui en étaient porteurs. Nous avons ainsi élevé un poussin porteur d'une ablépharie localisée à la paupière supérieure, consistant en une brèche dans la partie interne du rebord palpébral des deux côtés et parfaitement symétrique. Ce poussin est devenu un coq âgé de cinq mois paraissant normalement développé. Le refroidissement de l'œuf avait été fait du quatrième au sixième jour de l'incubation à la température de 18°.

L'ablépharie totale ou localisée est une malformation qui n'existe pas à l'état spontané, ainsi qu'en font foi les très nombreuses expériences que nous avons réalisées au cours de ces dix dernières années, mais certaines substances chimiques sont capables de la produire. Nous en avons déjà donné des figures (§ 58 et 59) dans notre opuscule sur la chimiotératogénèse (²) mais sans la dénommer. Au cours de cette année, nous avons obtenu deux cas d'ablépharie, localisée à la paupière supérieure, sur 59 œufs injectés au cinquième jour de l'incubation avec une goutte (1/20ᵉ de centimètre cube) d'une solution à 1/200ᵉ de sulfate d'ésérine. Le refroidissement de l'œuf a donné des pourcentages beaucoup plus élevés : 10,3 % sur 87 œufs refroidis du quatrième au sixième jour de l'incubation, et 13,1 % sur 99 après refroidissement du cinquième au septième.

Une nouvelle série d'expériences a donné des pourcentages encore plus élevés : 27,8 % sur 133 œufs refroidis du quatrième au sixième jour, 18,8 % sur 99 refroidis du cinquième au septième et 8,9 % sur 56 œufs refroidis du sixième au huitième. Aucun cas n'a été constaté après refroidissement du troisième au cinquième et du septième au neuvième, ni du huitième au dixième.

Conclusion. — Le refroidissement de l'œuf de Poule Leghorn du quatrième au sixième jour de l'incubation a fait apparaître, chez 27 % des embryons, une malformation qui n'existe pas à l'état spontané tout en permettant le développement normal d'un poulet qui en est porteur,

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(¹) P. Ancel, *J. Embryol. exp. Morph.*, 6, Part. 2, 1958, p. 335.

(²) *La chimiotératogénèse chez les Vertébrés*, Doin et Cⁱᵉ, Paris, 1950.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Émile Roubaud** :

Synthèse de l'allergie et des allergides dans les maladies générales et cutanées, par Jean Tisseuil.

DÉSIGNATIONS.

M. **Émile Roubaud** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies du Cinquantième anniversaire de la fondation de la **Société de Pathologie exotique**, qui aura lieu à Paris, les 18 et 19 novembre 1958.

CORRESPONDANCE.

Des condoléances sont adressées à l'Académie

— à l'occasion de la mort de M. *Frédéric Joliot*, par la **Chambre Municipale de Marilia** (Brésil);

— à l'occasion de la mort de M. *Pierre Lejay*, par M. **Maurice Ewing**, Président de l' « **American Geophysical Union** », au nom de cet Organisme.

M. **François Salmon-Legagneur** adresse une série de Mémoires constituant les développements de Notes insérées aux *Comptes rendus*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Evgenii Evgenievitch Tcherkachin. *Metrika ravnovesnoï khimitcheskoï diagrammy sistem s assotsiirovannymi komponentami* (*Métrique des systèmes de diagramme d'équilibre chimique d'après les composants associés;*

2° Evgenii Mikhailovitch Laz'ko. *Khroustalenosnye kvartsevye yily i ikh genezis* (*Veines de quartz cristallin et leur genèse*);

3° *Infra-red absorption of the carbon-carbon double bond stretching vibration*, par Greult Dijkstra (Thèse, Amsterdam).

4° Ninth Pacific Science Congress, Thailand, 1957 : 1° *Abstracts of papers;* 2° *General Programme;* 3° *Circular of information;* 4° *Thailand past and present;* 5° *Guide book for delegates*.

5° United States Atomic Energy Commission. Technical Information Service (Washington). *Hot Laboratory Equipment*. Second Edition Compiled by L. G. Stang, Jr;

6° *Revue Inco-Mond*, n° 1, 1958.

TOPOLOGIE. — *Rapports entre calculs propositionnels modaux et topologie impliqués par certaines extensions de la méthode des tableaux sémantiques. Système S5 de Lewis.* Note (*) de M. **Marcel Guillaume**, présentée par M. Paul Montel.

Nous envisageons le système $S5$ de C. I. Lewis ([1]), tel que G. H. von Wright l'a retrouvé sous le nom de « système M'' » ([2]), aux mêmes conventions près que dans une Note précédente ([3]) dont nous reprenons la terminologie. Si nous appelons *anneau à adhérence lâche* un anneau B à semi-adhérence dont la semi-adhérence C est une *adhérence lâche*, c'est-à- dire vérifie

$$\text{(A 2)} \qquad C(Cx)' = (Cx)' \quad \text{pour tout } x \in B,$$

l'emploi de cette axiomatique rend quasi-trivial le résultat suivant, dû à Tarski et Mc Kinsey ([4]) :

Théorème 10. — *Si la formule f est S5-démontable, on a $\varphi(f) = 1$, quels que soient l'anneau à adhérence lâche* B *et le préhomomorphisme φ de* F *dans* B.

Une conséquence $P \vdash Q$ sera $S5$-*exacte* si toute $S5$-*valuation* (M-valuation prenant la valeur 1 pour toute formule $S5$-démontrable) égale à 1 pour toute $f \in P$ prend cette valeur pour au moins une formule de Q. Cela est trivialement le cas quand $P \vdash Q$ est *close*, et les propositions « f est une formule $S5$-démontrable » et « $\varnothing \vdash f$ est $S5$-exacte » sont équivalentes.

On a l'habitude de poser degré $(a) = 0$ pour toute variable propositionnelle a, et, pour tout $\langle f_1, f_2 \rangle \in F^2$,

$$\text{degré}\,(\sim f_1) = \text{degré}(f_1), \qquad \text{degré}\,(f_1 \,\&\, f_2) = \max(\text{degré}(f_1),\ \text{degré}(f_2))$$

et

$$\text{degré}\,(Mf_1) = 1 + \text{degré}(f_1).$$

Il est bien connu qu'il existe un procédé mécanique permettant, à partir d'une $f \in F$ quelconque, de construire une formule $\sigma(f)$ de degré 1 au plus et $S5$-démontrable si et seulement si f est $S5$-démontrable ([5]) : toute $S5$-valuation donne donc la même valeur à f et à $\sigma(f)$, quelle que soit $f \in F$; donc, si, lorsque $R \subset F$, $\sigma(R)$ désigne l'ensemble des formules $\sigma(f)$, où $f \in R$, on a le

Lemme 1 : $P \vdash Q$ *et* $\sigma(P) \vdash \sigma(Q)$ *sont simultanément* $S5$-*exactes*.

Le résultat suivant, dû à G. H. von Wright, ([6]) est moins connu :

Lemme 2. — *Toute formule $S5$-démontrable et de degré* 1 *au plus est M-démontrable.*

Un corollaire immédiat en est que toute $S5$-valuation coïncide avec une M-valuation sur l'ensemble des formules de degré 1 au plus et réciproquement : donc, si aucune formule de $P \cup Q$ n'a son degré strictement supérieur à 1, la conséquence $P \vdash Q$ est $S5$-exacte si et seulement si elle est M-exacte. Cela,

joint au lemme 1 et aux théorèmes 2 et 3 de notre précédente Note ([3]), nous conduit aux

COROLLAIRE 1 : $P \vdash Q$ *est S5*-exacte, *si et seulement si* $\sigma(P) \vdash \sigma(Q)$ *possède un M-tableau sémantique réduit* clos, et

COROLLAIRE 2 : $P \vdash Q$ n'est pas *S5-exacte, si, et seulement si* $\sigma(P) \vdash \sigma(Q)$ *possède un M-tableau sémantique réduit* non *clos.*

Dans ce dernier cas, soit A une partie *constructive* d'un tel *M*-tableau sémantique réduit. C'est un ensemble fini, ordonné, ayant un premier élément Γ_0 au chaînon de succession duquel il se réduit. Ce premier élément est le seul qui puisse être une occurrence d'une conséquence saturée $P_0 \vdash Q_0$ telle que $P_0 \cup Q_0$ contiennent une formule de degré non nul (ce degré est alors 1, nécessairement). Si $Mf \in P_0$, A contient au moins une occurrence d'une conséquence $P' \vdash Q'$ telle que $f \in P'$. Si $Mf \in Q_0$, A ne se compose que d'occurrences de conséquences $P'' \vdash Q''$ avec $f \in Q''$. Ceci suggère de munir A de sa topologie *la moins fine,* celle pour laquelle l'adhérence de $\emptyset$ est $\emptyset$, tandis que l'adhérence de toute autre partie de A est A elle-même, avec pour résultat de faire de $\mathfrak{P}(A)$ un *anneau à adhérence lâche* relativement à la complémentation, l'intersection, et cette adhérence. Alors, le préhomomorphisme ψ de F dans $\mathfrak{P}(A)$, tel que si a est une variable propositionnelle, $\psi(a)$ est l'ensemble des occurrences Γ des conséquences $P' \vdash Q'$ telles que $\Gamma \in A$ et $a \in P'$, vérifie, pour toute occurence Γ d'une conséquence $P' \vdash Q'$ dans A, $P' \subset \overset{-1}{\psi}(\Gamma)$ et $Q' \cap \overset{-1}{\psi}(\Gamma) = \emptyset$. De là résulte, *via* le théorème 10, que la fonction caractéristique de $\overset{-1}{\psi}(\Gamma_0)$ est une *S*5-valuation χ pour laquelle $\chi(P) = \chi(\sigma(P)) = \{1\}$ et $\chi(Q) = \chi(\sigma(Q)) = \{0\}$. Le cas $P = \emptyset$ et $Q = \{f\}$ donne alors le

THÉORÈME 11. — *Pour que la formule f soit S5-démontrable, il faut* et il suffit *qu'on ait* $\varphi(f) = E$, *quels que soient l'ensemble* fini E muni de sa topologie la moins fine *et le préhomomorphisme* φ *de* F *dans* $\mathfrak{P}(E)$.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) C. I. LEWIS, *A Survey of Symbolic Logic*, Berkeley, Calif., 1918.

([2]) Notations, alphabet, définition de la formule, axiomatique des pages 84 et 85 de G. H. VON WRIGHT, *An Essay in Modal Logic, Studies in Logic and the Foundations of Mathematics*, North. Holl. Publ., Amsterdam, 1951. L'équivalence entre les deux axiomatiques est établie à la fin de ce même Ouvrage.

([3]) M. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1140.

([4]) A. TARSKI et J. C. C. MC KINSEY, *Journal of Symbolic Logic*, 13, 1948, p. 1-15.

([5]) M. WAJSBERG, *Monatshefte für Math. und Phys.*, 40, 1933.

([6]) G. H. VON WRIGHT, *loc. cit.*, p. 71-77.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les produits infinis complexes semi-convergents.* Note de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

Il y a peu de critères de convergence concernant les produits infinis complexes non absolument convergents. Le résultat ci-après est une extension au domaine complexe du théorème connu : Le produit infini réel $\prod_1^\infty (1+u_n)$ est convergent si les séries $\sum_1^\infty u_n$ et $\sum_1^\infty u_n^2$ sont convergentes.

Considérons le produit infini à termes complexes $\prod_1^\infty (1+u_n)$. On sait que ce produit est, ou n'est pas, absolument convergent en même temps que la série $\sum_1^\infty u_n$. En étudiant, d'autre part, le développement limité

$$\log(1+u_n) = u_n - \frac{1}{2}u_n^2 + \ldots + \frac{(-1)^k}{k-1}u_n^{k-1} - \frac{(-1)^k}{k}\lambda_{k,n}u_n^k,$$

(où le logarithme est la détermination principale telle que $\log 1 = 0$), on prouve aisément que $\lambda_{k,n} \to 1$ si $n \to \infty$.

De là résulte l'énoncé suivant :

Si les $k-1$ séries $\sum_1^\infty u_n$, $\sum_1^\infty u_n^2$, ... $\sum_1^\infty u_n^{k-1}$ ($k \geq 2$), sont convergentes et si la série $\sum_1^\infty u_n^k$ est absolument convergente, le produit infini $\prod_1^\infty (1+u_n)$ est convergent.

Ainsi, par exemple, le produit $\prod_1^\infty (1+an^{-\alpha}e^{2i\pi nx})$ est convergent, si petit que soit α réel positif (a étant quelconque réel ou complexe), à condition que le nombre réel x ne soit pas fractionnaire de dénominateur inférieur au plus grand entier contenu dans $1+(1/\alpha)$. En particulier, le produit $\prod_1^\infty (1+an^{-\alpha}e^{i\pi n\alpha})$ est convergent quel que soit α réel positif. Pour $a = \pm 1$, on obtient ainsi deux fonctions associées de α qui peuvent présenter quelque intérêt.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Détermination d'une fonction* $F(t)$ *dont on connaît la transformée de Laplace en une infinité de points. Application.* Note (*) de M[lle] **Huguette Delavault**, présentée par M. Henri Villat.

$f(s)$ étant la transformée de Laplace de $F(t)$, f_p les valeurs qu'elle prend aux points α_p du demi-plan $\mathrm{R}s > 0$, $|\alpha_p| \to \infty$ quand $p \to \infty$, si $|\alpha_p^\gamma f_p| < \mathrm{M}$,

$\gamma > 0$, une condition nécessaire et suffisante pour que $f(s)$ soit uniquement déterminée et que $f(s)/s$ [ou $f(s)$ si $\gamma > 1$] soit une transformée de Laplace est que la série $\sum \{1 - |[\alpha_p - 1/2]/[\alpha_p + 1/2]|\}/(1 - r'_p)$ soit divergente, r'_p déterminée de proche en proche à partir des $\alpha_1, \ldots, \alpha_p$, et des $f_1, \ldots, f_p$.

Remarque. — La condition ci-dessus est vérifiée si

$$\sum 1 - \left| \frac{\alpha_p - \frac{1}{2}}{\alpha_p + \frac{1}{2}} \right|$$

est divergente, condition suffisante indiquée dans un précédent travail [1],

La démonstration de ce fait utilise les résultats de M. Denjoy [2]. La transformation $z = [s - 1/2]/[s + 1/2]$ et $s^\gamma f(s) = M\varphi(s)$ nous ramène au problème connu de la détermination d'une fonction holomorphe et de module < 1 dans le cercle $(C) |z| < 1$. La condition ci-dessus est celle donnée par M. Denjoy pour ce problème. Nous allons montrer que dans ce cas $f(s)/s$ est une transformée de Laplace. $\varphi(z)$ est exprimée sous forme d'une fraction continue, qui, après passage à la variable s, devient

$$s^\gamma\left(s - \frac{1}{2}\right)f(s) = b_0 + \cfrac{a_1}{b_1 + \cfrac{a_2}{b_2 + \ldots}}$$

b_p linéaire en s et a_p proportionnels à $(s - \alpha_p)(s + \bar{\alpha}_p)$.

$\varphi(z)$ est aussi exprimée sous la forme : $\varphi(z) = (P_n + R_n^1 w_n)/(R_n + P_n^1 w_n)$, $P_n(z)$ et $R_n(z)$ polynomes en z de degrés $(n - 1)$ et n au plus et $|P_n/R_n| < 1$ dans (C). Quand $n \to \infty$ on sait que $|\varphi(z) - P_n/R_n| < \varepsilon$ pour $n > N_\varepsilon$ sur tout ensemble fermé intérieur à (C), (la fraction, P_n/R_n, est une réduite de la fraction continue). Nous avons donc $|[s^\gamma f(s)/M] - [s + 1/2](p_n/r_n)| < \varepsilon$ pour $n > N_\varepsilon$ sur tout ensemble fermé intérieur au demi-plan $Rs > 0$, $p_n(s)$ et $r_n(s)$ polynomes en s de degrés au plus $(n-1)$ et n, et $|[p_n(s)/r_n(s)]| < 1/[p + 1/2]|$ pour $R_1 > 0$.

D'où

$$\left|\frac{f(s)}{s}\right| < |s|^{-(1+\gamma)}(1 + \varepsilon)M$$

$$\lim_{\omega_1, \omega_2 \to \infty} \frac{1}{2i\pi}\int_{x_1 - i\omega_2}^{x_1 + i\omega_1} \frac{e^{ts}f(s)}{s}ds - \frac{M}{2i\pi}\int_{x_1 - i\omega_2}^{x_1 + i\omega_1} \frac{e^{ts}\left(s + \frac{1}{2}\right)}{s^{1+\gamma}}\frac{p_n(s)}{r_n(s)}ds$$
$$< \lim_{\omega_1, \omega_2 \to \infty} \frac{M\varepsilon}{2i\pi}\int_{x_1 - i\omega_2}^{x_1 + i\omega_1} \frac{|ds|}{|s|^{1+\gamma}}.$$

Cette dernière intégrale étant convergente, pour x_1 fixé positif,

$$\int_{x_1 - i\infty}^{x_1 + i\infty} \frac{e^{ts}f(s)}{s}ds$$

converge uniformément pour $0 < T_1 \leq t \leq T_2$ et la fonction $f(s)/s$ est la transformée de Laplace de

$$\int_0^t F(t)\,dt = \lim_{n \to \infty} \text{V. P.} \frac{M}{2i\pi} \int_{x_1 - i\infty}^{x_1 + i\infty} \frac{e^{ts}\left(s + \frac{1}{2}\right)}{s^{1+\gamma}} \frac{p_n}{r_n}\,ds.$$

Si $\gamma > 1$, nous pouvons considérer $f(s)$ au lieu de $f(s)/s$ et nous obtenons ainsi $F(t)$.

Remarquons que $(p_n/r_n) - (p_{n-1}/r_{n-1}) = q_n/r_n r_{n-1}$, q_n proportionnel à $\prod_1^n (s - \alpha_p)(s + \bar{\alpha}_p)$ et par conséquent p_n/r_n est la somme des n premiers termes d'une série d'interpolation de $f(s)$.

Application à un problème de type mixte. — Soit $F(x, t)$ satisfaisant aux conditions

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + c_2 \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} + c_1 \frac{\partial F}{\partial t} + c_0 F = G(x, t) \quad \text{sur } 0 < x < \pi \quad \text{et} \quad t > 0$$

avec

$$F(x, +0) = F_0(x), \frac{\partial F}{\partial t}(x, +0) = F_1(x); \quad F(+0, t) = A_0(t), \quad F(\pi -, t) = A_1(t),$$

$f(x, s)$ transformée, de Laplace de $F(x, t)$ par rapport à t, doit satisfaire à

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + (c_2 s^2 + c_1 s + c_0) f = g(x, s) + (c_2 s + c_1) F_0(x) + c_2 F_1(x) \quad \text{sur } 0 < x < \pi$$

et

$$f(+0, s) = a_0(s), \qquad f(\pi - 0, s) = a_1(s),$$

$g(x, s)$, $a_1(s)$ et $a_0(s)$ transformées de $G(x,t)$, $A_0(t)$ et $A_1(t)$.

Nous résolvons ce problème de Sturm-Liouville par une transformation finie de Fourier en sinus : $\varphi(n, s) = \int_0^\pi \sin nx\, f(x, s)\,dx$. On a

$$\varphi(n, s) = \frac{\gamma(n, s) + (c_2 s + c_1)\varphi_0(n) + c_2 \varphi_1(n) + n[(-1)^n a_1(s) - a_0(s)]}{c_2 s^2 + c_1 s + c_0 - n^2},$$

$\gamma(n, s)$, $\varphi_0(n)$ et $\varphi_1(n)$ transformées de $g(x, s)$, $F_0(x)$ et $F_1(x)$.

$f(x, s)$ est donnée à partir de $\varphi(n, s)$ par un développement en série de Fourier. Donc $\varphi(n, s)$ doit être holomorphe en s pour $\mathrm{R}s > 0$ et quel que soit n. Soient $s_n^{(i)}$, $i = 1, 2$, les racines du dénominateur. Si $\mathrm{R}s_n^{(i)} > 0$, on doit avoir

$$\gamma(n, s_n^{(i)}) + (c_2 s_n^{(i)} + c_1)\varphi_0(n) + c_2 \varphi_1(n) + n[(-1)^n a_1(s_n^{(i)}) + a_0(s_n^{(i)})] = 0.$$

La détermination de $\varphi_0(n)$ et $\varphi_1(n)$, donc de $F_0(x)$ et $F_1(x)$, à partir de cette relation a été discutée ([3]).

Nous nous intéresserons à $a_1(s)$ et $a_0(s)$.

1er *cas* : $c_2 = 1$, *équations de type elliptique.* — A partir d'une certaine

valeur de n les racines sont réelles et l'une est positive. Et l'on a $1 - |[s_n - 1/2]/[s_n + 1/2]| \sim 1/n$ quand $n \to \infty$. Donc la série est divergente. En outre si $G(x, t)$, $F_0(x)$ et $F_1(x)$ sont à variations bornées en x et si $|g(x, s)|$ et $|sa_0(s)|$ sont bornés, on montre aisément que $|s_n a_1(s_n)|$ est borné. Donc en application de la première partie on peut déterminer $a_1(s)$ et $A_1(t)$.

2e *cas* : $c_2 \leqq 0$, *type parabolique et hyperbolique*. — Si $c_1 < 0$ aucune racine pour n assez grand n'est dans $\mathrm{R}s > 0$; donc pas de relation ou un nombre fini ce qui ne permet pas de déterminer $a_1(s)$ ou $a_0(s)$.

Pour $c_2 \geqq 0$, on montre aisément que $1 - |[s_n - 1/2]/[s_n + 1/2] \sim 1/n^2$ et par conséquent la condition suffisante n'est pas réalisée. On ne pourra conclure qu'en utilisant la condition nécessaire et suffisante de la première partie.

De la même manière nous pouvons traiter le problème régi par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p(x)\frac{\partial F}{\partial x}\right) - q(x)\left(c_2\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} + c_1\frac{\partial F}{\partial t} + c_0 F\right) = G(x, t) \qquad (0 < x < 1 \text{ et } t > 0)$$

avec des conditions aux limites : $\alpha F(0+, t) + \beta(\partial F/\partial x)(0+, t) = F_0(t)$ et de même pour $x = 1$. Dans le cas $p(x)$ et $q(x) > 0$ et sans point singulier sur l'intervalle, les valeurs propres du problème de Sturm-Liouville étant $\sim n^2$ pour $n \to \infty$ (et de même dans le cas de l'équation de Bessel), les résultats sont les mêmes que précédemment.

Si nous avons une dimension d'espace de plus, par exemple :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} + c_2\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} + c_1\frac{\partial F}{\partial t} + c_0 F = G(t, z, x)$$
$$\text{pour} \quad 0 < x < \pi, \qquad z > 0 \qquad \text{et} \qquad t > 0$$

une transformation de Laplace par rapport à z et par rapport à t nous ramène au même problème que précédemment, avec des valeurs réparties dans tout le plan et non plus seulement sur l'axe réel ou une parallèle à l'axe imaginaire. u et v étant les variables associées à t et z nous aurons, dans l'exemple, à considérer les racines de $v^2 + c_2 u^2 + c_2 u + c_0 - n^2 = 0$. En considérant u fixé dans $\mathrm{R}u > 0$ et v variable nous pourrons déterminer $f(u, v, 0)$ et la fonction originale par rapport à v.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) H. Delavault, *Thèse*, *Notes Techniques du Ministère de l'Air*, n° 71, 1957.

(2) A. Denjoy, *Comptes rendus*, 158, 1929, p. 140 et 1084.

(3) Doetsch, *Handbuch der Laplace Transformation*, III, p. 75.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois des grands nombres pour des fonctions aléatoires à valeurs dans un espace de Banach.* Note de M. **Robert Fortet** et Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Cette Note a pour objet de résumer la première partie de notre article : *Les fonctions aléatoires comme éléments aléatoires dans un espace de Banach*, qui paraîtra dans le volume du *Journal de Mathématiques pures et appliquées* dédié à M. le Professeur M. Fréchet.

Après le dépôt de notre manuscrit, juillet 1957, nous avons appris que MM. M. Driml et A. Špaček (1) avaient obtenu, sous les mêmes hypothèses que nous, l'un des trois théorèmes qui vont suivre, à savoir la loi des grands nombres presque sûre pour une fonction aléatoire généralisée.

Soit $\mathcal{U}$ l'espace des épreuves u, S une σ-algèbre sur $\mathcal{U}$, $m(du)$ la mesure de probabilité sur S; soit t une variable réelle, sur l'axe des t on utilisera la mesure de Lebesgue L, on supposera que t varie sur l'intervalle $\mathcal{T}(t_1, t_2)$ fini ou non.

Soit $\mathfrak{X}$ un espace de *Banach séparable* d'éléments x, $\mathfrak{X}^*$ son dual fort d'éléments x^*; une fonction aléatoire $X(t)$, de t, à valeurs dans $\mathfrak{X}$ est une application $x(u; t)$ de $\mathcal{U} \times \mathcal{T}$ dans $\mathfrak{X}$.

La fonction aléatoire $X(t) = x(u; t)$ est *mesurable-$\mathcal{D}$* (au sens de Doob) si pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$, $\langle x^*, x(u; t)\rangle$ est mesurable $m(du) \times L$. Il en résulte que, pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$ et tout $u^* \in \mathcal{U}$, $\langle x^*, x(u; t)\rangle$ est, comme fonction de t, mesurable L, et que $\|X(t)\|$ est une fonction aléatoire numérique pourvue d'une loi temporelle.

Par définition, nous dirons que $X(t)$ est *fortement continue en probabilité* si pour tout $t \in \mathcal{T}$, pour tout $\varepsilon > 0$, et tout $\mu > 0$, il existe un $\delta > 0$ tel que :

$$\Pr(\|X(t+h) - X(t)\| > \varepsilon) < \mu$$

pour tout h tel que $|h| < \delta$.

Théorème. — *Si* $X(t)$ *est fortement continue en probabilité,* $X(t)$ *est mesurable-$\mathcal{D}$.* Réciproquement, *si* $X(t)$ *est mesurable-$\mathcal{D}$ et strictement stationnaire alors* $X(t)$ *est fortement continue en probabilité.*

Loi des grands nombres presque sûre. — Soit $X(t)$ une fonction aléatoire, à valeurs dans $\mathfrak{X}$, mesurable-$\mathcal{D}$, strictement stationnaire et telle que $E(\|X(t)\|) < +\infty$, il existe un l-élément (1) aléatoire Y à valeurs dans $\mathfrak{X}$, tel que $E(\|Y\|) < +\infty$, que $E(Y) = E(X(t))$ et que

$$\lim_{t \to +\infty} \text{.forte}\ \frac{1}{t} \int_0^t X(\tau)\, d\tau = Y \quad \text{p. s.}$$

Loi des grands nombres en moyenne. — Soit $X(t)$ une fonction aléatoire, à valeurs dans $\mathfrak{X}$, mesurable-$\mathcal{D}$, strictement stationnaire et telle que

$E(\|X(t)\|^\alpha) < +\infty$, α désignant un nombre réel ≥ 1 donné quelconque, il existe un l-élément ([1]) aléatoire Y à valeurs dans $\mathfrak{X}$, tel que $E(\|Y\|^\alpha) < \infty$, que $E(Y) = E(X(t))$ et que :

$$\lim_{t \to +\infty} E\left(\left\|\frac{1}{t}\int_0^t X(\tau)\,d\tau - Y\right\|^\alpha\right) = 0.$$

([1]) M. Driml et A. Špaček, *Transactions of the first Prague conference on information theory, Statistical decision functions, Random processes*, Publishing house of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1957, p. 43-60.

([1]) l-élément aléatoire c'est-à-dire un élément aléatoire tel que $\langle x^*, X \rangle$ soit mesurable quel que soit $x^* \in \mathfrak{X}^*$.

CHRONOMÉTRIE. — *Théorie générale de l'échappement à ancre.* Note (*) de M. **Raymond Chaleat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. La théorie des échappements se fait ordinairement en considérant chaque impulsion transmise à l'oscillateur comme instantanée. Un perfectionnement notable consiste, en partant de la géométrie de l'échappement, à décomposer son action en deux phases : *dégagement* et *impulsion* de durées finies, et à appliquer la théorie des perturbations. C'est un problème élémentaire, mais il ne donne qu'une interprétation trés grossière des phénomènes réels. D'une part on y suppose que les rapports des vitesses angulaires et des couples restent constants pendant chaque phase, ce qui est manifestement faux. D'autre part les fonctions sont fort complexes (*cf.* les oscillogrammes des bruits de la montre) et en réalité la transmission de l'énergie au balancier ne se fait pas de manière continue mais par une succession de chocs avec frottement et de rebondissements entre les différents organes.

Le mécanisme d'entretien perturbant de manière appréciable le mouvement du balancier, une théorie rigoureuse de l'échappement présente le plus grand intérêt pratique. Elle doit permettre de calculer l'*amplitude* et la *durée* de l'oscillation entretenue, ainsi que le *rendement*.

2. Je me suis limité à l'étude théorique complète de l'*échappement à ancre* (de nos jours universellement adopté) ([1]). La période du balancier a été décomposée en autant de phases (16 par alternance) qu'il en apparaît réellement et pour chacune d'elles j'ai calculé les perturbations d'amplitude et de période ainsi que l'énergie fournie au balancier.

Pour une phase correspondant à un choc les accroissements de période et d'amplitude et l'énergie fournie sont donnés par

$$(1)\qquad \frac{\Delta T}{T} = \frac{T}{\pi^2}\frac{\theta_i}{\theta_0}\Delta\theta', \qquad \Delta\theta_0 = \frac{T^2}{\pi^2}\frac{\theta'_i}{\theta_0}\Delta\theta', \qquad \mathcal{E} = B\theta'_i\Delta\theta',$$

T est la demi-période normale ; θ_0 l'amplitude des oscillations ; θ_i l'élongation au moment du choc ; $\Delta\theta'$ l'accroissement instantané de vitesse angulaire et B le moment d'inertie du balancier.

Pour un couple perturbateur Γ s'exerçant entre les élongations θ_i et θ_j, on a, en posant $\theta = \theta_0 \cos\psi$, $\psi = \omega t$:

$$(2) \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{T^2}{B\pi^3\theta_0}\int_{\psi_i}^{\psi_j} \Gamma \cos\psi \, d\psi, \qquad \Delta\theta_0 = -\frac{T^2}{B\pi^2}\int_{\psi_i}^{\psi_j} \Gamma \sin\psi \, d\psi, \qquad \mathcal{E} = B\frac{\pi^2\theta_0}{T^2}\Delta\theta_0.$$

3. *Notations.* — Respectivement pour le balancier, l'ancre et la roue les élongations sont désignées par $\theta = \theta_0 \cos\psi$, α, ρ, les moments d'inertie par B, A, E, les couples appliqués par Γ, γ, C. Soient de plus l et λ les valeurs absolues des rapports θ'/α', ρ'/α' et m et μ celles des rapports γ/Γ et γ/C. Les différentes quantités seront affectées d'un indice correspondant à la phase considérée. Enfin les coefficients de restitution entre l'ancre et le balancier et entre l'ancre et la roue seront désignés respectivement par η et η'.

Nous ferons croître ψ de o à π afin d'embrasser une alternance ; les phénomènes et les calculs sont analogues pour l'oscillation de retour.

4. *Première phase* (arc supplémentaire) : $0 < \psi < \psi_1$. — Le balancier est libre et est soumis aux seules résistances passives.

Seconde phase. — Pour $\theta = \theta_1$ ou $\psi = \psi_1$, choc de la cheville de plateau contre l'entrée de fourchette. L'accroissement instantané de vitesse angulaire du balancier est

$$\theta'_2 = -\theta'_1(1+\eta)\frac{A + E\lambda_2\mu_2}{A + Bl_2m_2 + E\lambda_2\mu_2},$$

qu'on porte dans (1).

Les rapports l_2, m_2, λ_2, μ_2 se calculent à partir de la géométrie de l'échappement et en introduisant les coefficients de frottement de Coulomb entre les organes en contact.

Troisième phase : $\psi_1 < \psi < \psi_3$. — Si le choc précédent n'est pas « mou », la fourchette est projetée en avant, le balancier est libre jusqu'à ce que la cheville de plateau rattrape la fourchette. La durée de cette phase est

$$t_3 = 2\frac{A + E\lambda_2\mu_2}{C\mu_2}\eta\theta'_1,$$

au temps t_3, les élongations du balancier et de l'ancre sont respectivement

$$\theta_3 = \theta_1 - 2\frac{A + E\lambda_2\mu_2}{Cl_2m_2}\eta\theta'_1(\theta'_1 + \Delta\theta'_2), \qquad \alpha_3 = 2\frac{A + E\lambda_2\mu_2}{C\mu_2\lambda_2^2}\eta\theta'_1(\theta'_1 + \Delta\theta'_2).$$

Quatrième phase. — Dégagement à l'entrée ($\psi_3 < \psi < \psi_4$). Nous admettrons qu'au temps t_3 il ne se produit pas de nouveau choc, c'est-à-dire nous supposons que la vitesse d'impact est inférieure à la vitesse critique de rebondissement. La cheville de plateau entraîne l'ancre et produit le dégagement tandis

que la roue recule. Sur le balancier s'exerce le couple

$$\Gamma_4 = C\frac{\mu_4}{m_4} - \frac{\theta''}{l_4 m_4}(A + E\lambda_4\mu_4) + \frac{\theta'}{l_4 m_4}\left[\frac{l'_4}{l_4}(A + E\lambda_4\mu_4) - E\lambda'_4\mu_4\right].$$

Le premier terme provient de la réaction exercée sur le balancier, le second de l'inertie de l'ancre et de la roue, le dernier de la variation du rapport des vitesses angulaires pendant le dégagement. Les expressions de l_4, m_4, λ_4, μ_4 sont compliquées, notamment celle de m_4 qui dépend du sens de la vitesse de glissement de la cheville par rapport à la fourchette, nous ne les reproduirons pas ici. Les rapports précédents varient respectivement de 17, 12, 25 et 17 % pendant le dégagement, il est impossible de les considérer ainsi que le fait la théorie élémentaire, comme constants. On obtient les perturbations de période et d'amplitude en portant Γ_4 dans (2). Pour le calcul des deux intégrales il faut disposer de données numériques et utiliser une méthode d'approximations (trapèzes).

5. La théorie élémentaire, tout en négligeant la seconde et la troisième phase, ne tient compte ni de l'inertie de la roue et de l'ancre ni de la variation des rapports des vitesses angulaires. Selon cette théorie l'impulsion débute dès la fin du dégagement. En réalité il faut encore envisager six phases de chocs, de rebondissements qui se succèdent depuis la fin du dégagement pour que l'impulsion commence effectivement.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) Pour plus de détails se reporter à notre Mémoire à paraître aux *Annales françaises de Chronométrie*.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur une méthode expérimentale complète pour la photoélasticimétrie à trois dimensions.* Note (*) de MM. **Albert Kammerer** et **André Lamare**, présentée par M. Henri Beghin.

Nous avons montré (1) que l'utilisation d'un modèle comportant une lame mince très photoélastique ayant mêmes coefficients élastiques que la partie restante du solide non photoélastique, conduit à des équations aux dérivées partielles qu'on peut intégrer.

Avec deux modèles comportant des lames minces très photoélastiques de coefficients élastiques différents, on peut expérimentalement résoudre entièrement le problème.

La méthode de photoélasticimétrie à trois dimensions faisant l'objet de la Note rappelée ci-dessus, utilise un modèle comportant une lame mince en matière transparente, très photoélastique, soudée à l'intérieur d'un modèle en matière transparente non (ou très peu) photoélastique, ayant les mêmes propriétés élastiques (modèle d'Young E, coefficient de Poisson ν) que la lame mince.

Si l'on veut obtenir, en chaque point d'un plan, les contraintes principales en grandeur et direction, il est nécessaire d'étudier un grand nombre de modèles comportant des lames minces et d'effectuer ensuite des calculs très longs provenant d'intégrations le long des isostatiques préalablement déterminées.

Certaines études nous ayant montré que la matière utilisée dans nos essais pour former la lame mince, n'avait pas rigoureusement les mêmes coefficients élastiques que la matière constituant le reste du solide, nous avons cherché une formule permettant de corriger les résultats expérimentaux ainsi obtenus; cette étude conduit à la méthode générale ci-après, beaucoup plus simple que la précédente.

1. En ce qui concerne les notations, nous placerons sur toutes les quantités se rapportant à la lame mince une ou deux barres, pour les différencier de celles qui concernent le reste du solide. Nous prenons un système de coordonnées rectilignes orthogonales Oy^i telles que Oy^1 et Oy^2 soient dans le plan étudié.

Nous notons : γ^{ij} les composantes, dans Oy^i, du tenseur des contraintes dans le solide *supposé homogène* $(E\nu)$; $\bar{\gamma}^{ij}$ ou $\bar{\bar{\gamma}}^{ij}$ les composantes de ce tenseur dans la lame *infiniment mince* $(\bar{E}.\bar{\nu}$ ou $\bar{\bar{E}}.\bar{\bar{\nu}})$ soudée au reste du solide $(E\nu)$, son plan moyen étant confondu avec $y' \bigcirc y^2$.

La lame étant infiniment mince, nous pouvons partir des hypothèses suivantes [2] :

— les composantes $\bar{u}^1.\bar{u}^2$ $(\text{ou } \bar{\bar{u}}^1.\bar{\bar{u}}^2)$ sur Oy^1 et Oy^2 du déplacement d'un point quelconque de la lame mince, dans le second modèle, sont identiques aux composantes $u^1 u^2$ du déplacement du point correspondant, dans le premier modèle (homogène);

— les composantes $\bar{\gamma}^{i3}$ $(\text{ou } \bar{\bar{\gamma}}^{i3})$ de la contrainte s'exerçant sur un élément plan infiniment petit de y^1Oy^2 dans la lame mince du second modèle, sont identiques aux composantes γ^{i3} s'exerçant sur l'élément correspondant du premier modèle (homogène);

— les composantes γ^{ij} du tenseur des contraintes dans le second solide, *en dehors de la lame mince*, sont identiques aux composantes γ^{ij} de ce tenseur aux points correspondants du premier solide (homogène);

— la lame mince étant infiniment mince d'épaisseur ε, les composantes γ^{ij} en un point de coordonnées y^1, y^2, O, dans le solide homogène, sont pratiquement égales aux γ^{ij} existant au point de coordonnées y^1, y^2, $\pm\varepsilon/2$ dans ce même solide, donc également dans le solide comportant la lame mince.

2. Dans ces conditions, en un point y^1, y^2, O nous avons :

$$e^{11}=\bar{e}^{11},\quad e^{22}=\bar{e}^{22},\quad e^{12}=\bar{e}^{12};$$
$$\gamma^{33}=\bar{\gamma}^{33},\quad \gamma^{13}=\bar{\gamma}^{13},\quad \gamma^{23}=\bar{\gamma}^{23};$$

d'où l'on tire

$$
(1)\quad \begin{cases}
\bar{\gamma}^{11} = \dfrac{\bar{E}}{E}\,\dfrac{1-\nu\bar{\nu}}{1-(\bar{\nu})^2}\gamma^{11} + \dfrac{\bar{E}}{E}\,\dfrac{\bar{\nu}-\nu}{1-(\bar{\nu})^2}\gamma^{22} + \dfrac{\bar{\nu}E-\nu\bar{E}}{(1-\bar{\nu})E}\gamma^{33}, \\
\bar{\nu}^{22} = \dfrac{\bar{E}}{E}\,\dfrac{\bar{\nu}-\nu}{1-(\bar{\nu})^2}\gamma^{11} + \dfrac{\bar{E}}{E}\,\dfrac{1-\nu\bar{\nu}}{1-(\bar{\nu})^2}\gamma^{22} + \dfrac{\bar{\nu}E-\bar{\nu}\bar{E}}{(1-\bar{\nu})E}\gamma^{33}, \\
\bar{\gamma}^{33} = \gamma^{33};
\end{cases}
$$

$$
(2)\quad \bar{\gamma}^{13} = \gamma^{13}, \qquad \bar{\gamma}^{23} = \gamma^{23}, \qquad \frac{1+\bar{\nu}}{\bar{E}}\bar{\gamma}^{12} = \frac{1+\nu}{E}\gamma^{12}.
$$

3. L'étude photoélasticimétrique, sous incidences obliques du modèle comportant une lame mince très photoélastique $(\bar{E}\,\bar{\nu})$ permet [1] le calcul de $\bar{\gamma}^{12}$, $\bar{\gamma}^{23}$, $\bar{\gamma}^{31}$, $\bar{\gamma}^{11}-\bar{\gamma}^{22}$, $\bar{\gamma}^{22}-\bar{\gamma}^{33}$ et, par suite, de $\bar{\gamma}^{33}-\bar{\gamma}^{11}$ en tous les points du plan moyen $y^1\,Oy^2$.

Par les relations (1) et (2), on obtient ainsi

$$
(3)\quad \begin{cases}
\gamma^{12} = \dfrac{E}{\bar{E}}\,\dfrac{1+\bar{\nu}}{1+\nu}\bar{\gamma}^{12}, \qquad \gamma^{13} = \bar{\gamma}^{13}, \qquad \gamma^{23} = \bar{\gamma}^{23}, \\
\gamma^{11} - \gamma^{22} = \dfrac{E}{\bar{E}}\,\dfrac{1+\bar{\nu}}{1+\nu}(\bar{\gamma}^{11}-\bar{\gamma}^{22})
\end{cases}
$$

et l'équation suivante, dans laquelle on connaît $\bar{\gamma}^{11}-\bar{\gamma}^{33}$, $\bar{\gamma}^{11}-\bar{\gamma}^{22}$ ainsi que E, ν, $\bar{E}$, $\bar{\nu}$:

$$
(4)\quad \bar{\gamma}^{11} - \bar{\gamma}^{33} + \frac{\bar{\nu}-\nu}{1-\bar{\nu}}\,\frac{\bar{\gamma}^{11}-\bar{\gamma}^{22}}{1+\nu} = \frac{\bar{E}}{E}\,\frac{1-\nu}{1-\bar{\nu}}\gamma^{11} + \frac{(1-2\bar{\nu})E+\nu\bar{E}}{(1-\bar{\nu})E}\gamma^{33}.
$$

Celle-ci ne permet d'obtenir ni $\gamma^{11}-\gamma^{33}$, ni γ^{11}, ni γ^{33}.

4. Si l'on effectue les mêmes mesures, dans un autre modèle comportant une lame mince parfaitement soudée et très photoélastique, mais ayant des coefficients élastiques $\bar{\bar{E}}\,\bar{\bar{\nu}}$ qui diffèrent de $\bar{E}$ et $\bar{\nu}$, on retrouvera les quantités (3) et, en outre, une équation

$$
(5)\quad \bar{\bar{\gamma}}^{11} - \bar{\bar{\gamma}}^{33} + \frac{\bar{\bar{\nu}}-\nu}{1-\bar{\bar{\nu}}}\,\frac{\bar{\bar{\gamma}}^{11}-\bar{\bar{\gamma}}^{22}}{1+\nu} = \frac{\bar{\bar{E}}}{E}\,\frac{1-\nu}{1-\bar{\bar{\nu}}}\gamma^{11} - \frac{(1-2\bar{\bar{\nu}})E+\nu\bar{\bar{E}}}{(1-\bar{\bar{\nu}})E}\gamma^{33},
$$

dans laquelle on connaît $\bar{\bar{\gamma}}^{11}-\bar{\bar{\gamma}}^{33}$, $\bar{\bar{\gamma}}^{11}-\bar{\bar{\gamma}}^{22}$, E, ν, $\bar{\bar{E}}$, $\bar{\bar{\nu}}$.

Les deux équations (4) et (5) permettent le calcul de γ^{11} et γ^{33} puis de γ^{22} pourvu qu'on ait

$$
\frac{\bar{E}}{1-2\bar{\nu}} \neq \frac{\bar{\bar{E}}}{1-2\bar{\bar{\nu}}},
$$

c'est-à-dire, à condition que les matières constituant les deux lames aient aussi des coefficients de compressibilité différents.

5. Pour déterminer, en grandeur et direction, les contraintes principales en tous les points d'un plan quelconque d'un solide, il suffit d'étudier deux

modèles, comportant chacun une lame mince très photoélastique; cette étude, par les procédés classiques simples (sans interféromètre), permet le calcul des composantes γ^{ij} du tenseur des contraintes; il suffit ensuite de résoudre l'équation du troisième degré classique sans intégration graphique, pour obtenir les contraintes principales en grandeur et direction.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2457.

(2) Elles peuvent être considérées comme identiques à celles qu'on fait dans l'étude des plaques minces à faces planes, parallèles et libres dont l'épaisseur peut être quelconque pourvu qu'elle soit très petite. Cependant, au voisinage du contour de la lame, dans une région très petite de largeur égale à l'épaisseur de cette lame, ces hypothèses peuvent ne pas être vérifiées.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Faut-il changer, dans les couches-limites, la forme des lois fondamentales et de celles qui sont leurs conséquences?* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

1. Il faut bien constater qu'en aérodynamique ou en aérothermique (et l'on pourrait le dire de bien d'autres domaines de la physique mathématique) les solutions exploitables de nos équations aux dérivées partielles sont souvent obtenues par une stylisation forcée. Lorsqu'on pense pouvoir ne conserver que la variable temps x (ou une variable géométrique qui s'y ramène) et une variable géométrique spéciale ξ, on essaie d'utiliser seulement des solutions $V = f(\tau)$, où τ est la combinaison ξx^{-m}, et cela pour n'avoir à intégrer qu'une équation simplement différentielle. Nous avons personnellement indiqué (1) dans quel cas général cette transformation était possible, et enseigné suivant quel développement construire la solution lorsque la règle exigée n'était pas satisfaite (2) ou qu'on ne pouvait se borner à une seule coordonnée d'espace (3).

Plaçons-nous dans le cas simple où la solution est fonction du seul argument τ. Comme il ne suffit pas que l'équation indéfinie accepte cet argument unique, mais qu'il en doit être de même des conditions aux limites, on est conduit à styliser de force les problèmes soulevés par la pratique et à monter des expériences qui essaient de se plier à cette stylisation. Ainsi on imagine un courant fluide rectiligne, léchant un demi-plan infiniment étendu infiniment mince, commençant par une arête perpendiculaire à la direction du courant. Les abscisses x étant prises selon la direction de la vitesse U du fluide en amont, la cote z, normalement au plan, et l'origine, à l'arête, on cherche à représenter, en régime permanent, le champ de vitesse et le champ de température par des fonctions de zx^{-m}.

ν étant la diffusivité cinématique, l'équation aux vitesses u s'écrit :

$$(1) \qquad u u_x = \nu u_{zz}.$$

Notre critère [1] montre immédiatement la possibilité de solutions fonctions de $zx^{-1/2}$. Le plan étant infiniment mince, il ne se transmet rien en amont et l'on peut poser que, pour $x = 0$, la vitesse est U quel que soit z, et qu'elle est nulle pour $z = 0$ quel que soit x : ceci permet, comme on sait, de former la solution $f(zx^{-1/2})$.

2. Mais le plan infiniment mince n'est qu'une vue de l'esprit : ni dans la pratique courante, ni au laboratoire, on ne rencontre d'obstacle sans épaisseur. Il s'ensuit que, de par la viscosité du fluide, la vitesse est déjà troublée par l'obstacle en amont de celui-ci : seule l'épaisseur nulle rendrait nulle l'étendue de cette perturbation. Les conditions aux limites sont changées et d'ailleurs l'argument $zx^{-1/2}$ n'a aucun sens réel pour $x < 0$.

Autrement dit, pour une raison purement géométrique, le régime des vitesses dans le fluide est déjà partiellement établi au droit de l'obstacle; le gradient de vitesse u_z ne présente pas de singularité à l'obstacle et, par suite il faut admettre pour la vitesse u une forme $zf(\tau)$. Le calcul symbolique auquel nous avons fait allusion [1] montre alors que l'argument τ doit être pris égal à $zx^{-1/3}$ et non à $zx^{-1/2}$. C'est donc une racine cubique et non une racine carrée qui commande la couche-limite des vitesses.

Mais il y a d'autres conséquences. Puisque nous tenons compte de la naissance de la couche-limite en amont de l'arête, il faut cesser de feindre d'expérimenter sur plan infiniment mince. Le profil de l'obstacle a de l'épaisseur et il ne faut donc plus négliger la composante w de la vitesse selon l'axe des z. Dans ces conditions il faut compléter l'équation (1) en :

$$(2) \qquad u u_x + w u_z = \nu u_{zz},$$

avec la relation d'incompressibilité :

$$(3) \qquad u_x + w_z = 0.$$

L'élimination de w donne la relation en u :

$$(4) \qquad \nu(u_{zzz} u_z - u_{zz}^2) - u_z^2 u_x - u u_z u_{xz} + u u_x u_{zz} + u u_x u_z^2 = 0.$$

u continuant à être cherché sous la forme $zf(\tau)$, on trouve encore pour τ l'expression $zx^{-1/3}$, la fonction f devant être donnée par une équation simplement différentielle.

3. Et nous sommes conduit à proposer un changement important dans la conduite des expériences. On ne peut en effet intégrer sans tenir compte du profil de l'obstacle. Arrangeons-nous donc pour le faire le plus simplement possible sans oublier les réalités. A cet effet, donnons au profil

l'équation :

$$z = \varepsilon x^{\frac{1}{3}},$$

ce qui est parfaitement réalisable, et rendrait officiel et justifié l'accroc qu'on est bien obligé de donner pratiquement à la fiction du plan sans épaisseur. La surface léchée par le fluide est alors définie par la valeur ε du paramètre τ, et nous écrirons que u est nul pour $\tau = \varepsilon$ et non plus pour $\tau = 0$, ce qui ne change rien d'essentiel au calcul, rendu seulement d'apparence moins élégante. On ne peut plus écrire que u est connu au droit de l'obstacle, c'est-à-dire pour $\tau = \infty$; il y a là une étude à faire : on peut sans doute user d'une conception approchée, conduisant à écrire à peu près ce qu'on eut écrit dans l'esprit habituel, c'est-à-dire que posant $u = U$ pour $\tau = \infty$; on s'abstiendra de remarquer que ce ne serait plus vrai pour z petit; au demeurant, le calcul traditionnel escamotait le problème.

4. Ce que nous venons de dire pour l'aérodynamique, nous l'avions déjà appliqué à l'aérothermique ([4]), à propos du problème de la convection, notant que, par suite de la conductibilité du fluide, le phénomène thermique commençait avant le contact du fluide et du corps chaud. Nous avions été conduit ainsi à une loi définissant le coefficient de convection naturelle comme linéaire, en première approximation, par rapport à la racine sixième (et non quatrième) de l'écart de température, loi remarquablement vérifiée par l'expérience ([5]).

Notons enfin que des considérations analogues, faisant intervenir une importante action sur le fluide en amont de l'obstacle, même quand l'obstacle est mince, éclaireraient peut-être certaines difficultés rencontrées en mécanique hypersonique.

([1]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1712.
([2]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 976.
([3]) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1102.
([4]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 976; **219**, 1944, p. 675.
([5]) *Congrès National de l'Aviation française*, 1945 : Communication de MM. PIERRE VERNOTTE et JULES FLEURY.

HYDRAULIQUE. — *Oscillateur hydraulique à relaxation basé sur le principe des cheminées d'équilibre*. Note (*) de M. **LEFTERI SIDERIADES**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les résultats d'étude topologique des oscillations des cheminées d'équilibre mettent en évidence la possibilité de réalisation d'un oscillateur

hydraulique à relaxation basé sur leur principe. Un tel oscillateur est constitué par une cheminée de section variable, d'une manière discontinue ou continue, telle que les oscillations observées donnent lieu à un cycle limite stable.

1. Résultats d'étude topologique. — L'étude topologique dans le plan W (vitesse dans la galerie d'amenée)-Z (hauteur d'eau dans la cheminée) montre qu'il existe trois sections critiques correspondant à trois types d'oscillations. Si F_1 et F_2 sont les sections extrêmes séparant les oscillations stables et instables suivant la nature de leur amortissement, la section critique F_c de Thoma est intermédiaire, et l'on a la relation suivante :

$$F_1 F_2 = F_c^2.$$

La section de Thoma, qui topologiquement caractérise un *centre*, constitue une condition limite d'entretien. Mais il est impossible d'observer des oscillations *stables* à cause de la non-linéarité du système. On peut caractériser cette non-linéarité par l'existence d'une « parabole de choc » perturbant la structure fermée des courbes intégrales; ces dernières sont des spirales non linéaires sur lesquelles l'affixe représentatif du système tend à s'éloigner du point singulier. Théoriquement, il existe, autour du centre, une zone où le système est *linéaire*. Mais il est impossible de l'observer à cause de sa petitesse, alors que cette même observation est possible en Électronique, dans les mêmes conditions, pour les oscillations de la triode.

Dès que $F = (1 + \varepsilon) F_c$, ε étant très petit, le centre donne naissance, d'une manière discontinue, à un *foyer attractif* : ce point constitue une position d'équilibre stable pour les oscillations de faible amplitude. Mais pour de grandes amplitudes le système est instable, car il y a une intégrale singulière qui est l'une des branches d'un *col* situé à l'infini sur la parabole de choc. On peut donc en conclure qu'il existe un *cycle limite instable*, fixant la zone de stabilité des faibles amplitudes. Ce cycle se déplace très rapidement, à mesure que F croît, et tend vers l'intégrale singulière. Il est donc impossible d'obtenir des oscillations de relaxation avec une cheminée de section $(1 + \varepsilon) F_c$ constante.

2. Conditions a réaliser. — Il est donc nécessaire de *fixer* ce cycle limite pour obtenir des oscillations stables. Les conditions à remplir sont les suivantes :

a. A l'intérieur du cycle, les courbes intégrales doivent tendre vers le cycle; le point singulier doit être un *foyer instable*. Ce qui entraîne $F < F_c$.

b. A l'extérieur du cycle, les courbes intégrales doivent s'enrouler autour du cycle; le même foyer doit être *instable*. Ce qui entraîne $F > F_c$.

Cette double propriété du point singulier ne sera satisfaite, donc obser-

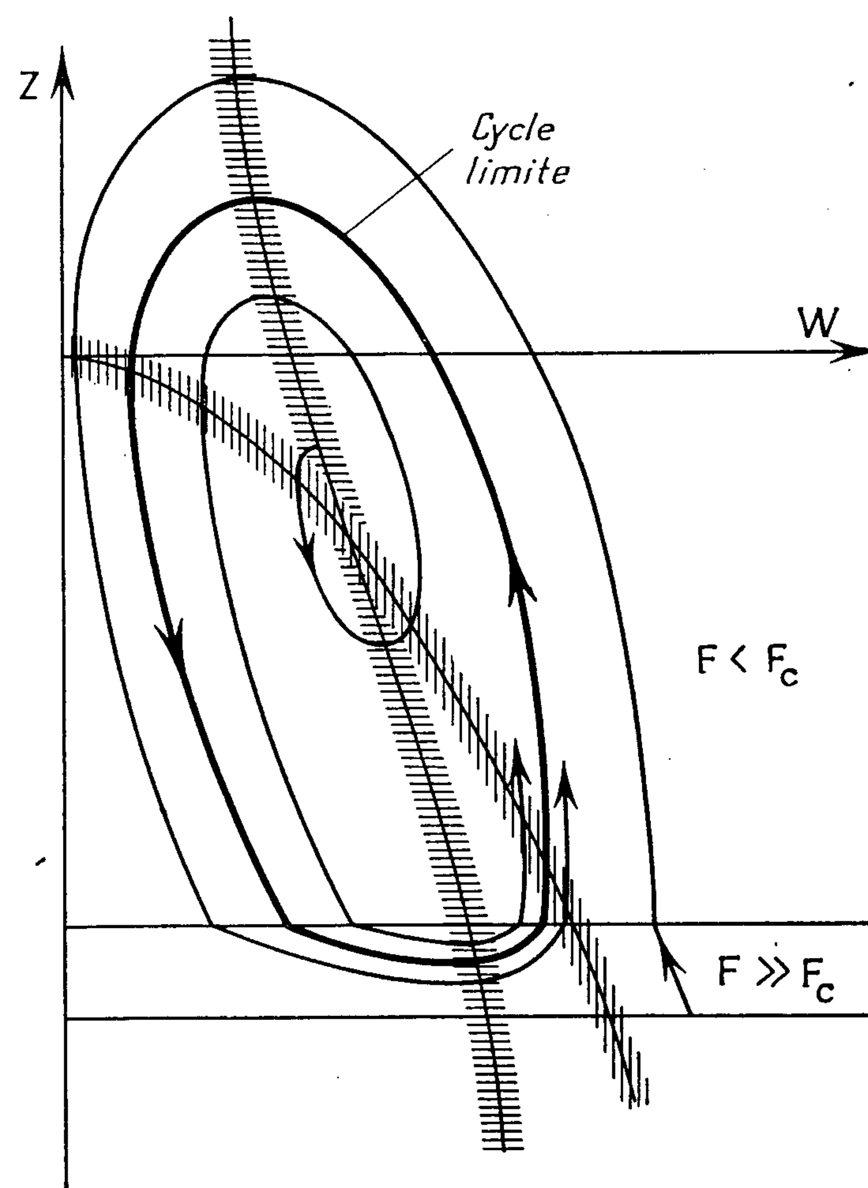


Fig. 1.

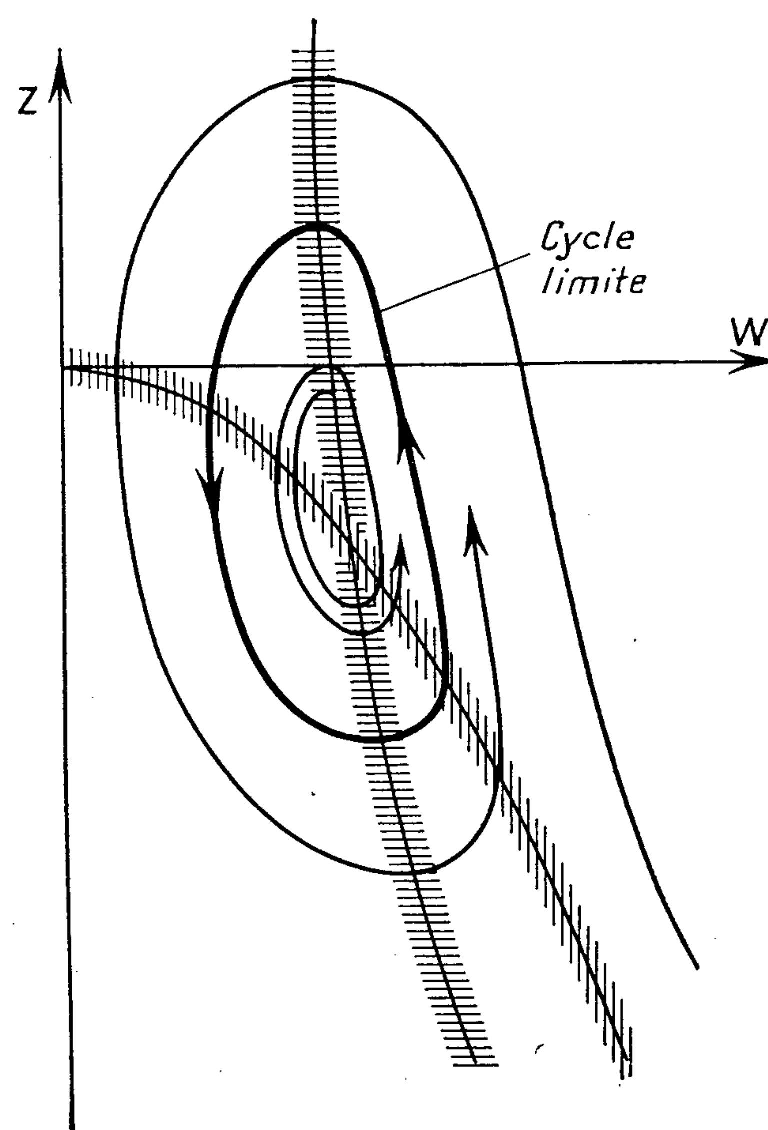


Fig. 2.

vable dans le système hydraulique réel, que si les zones de fonctionnement des conditions a et b sont distinctes et permettent la juxtaposition des deux types de mouvements, l'un stable, l'autre instable.

3. Réalisation. — Il est alors possible de satisfaire à ces conditions, soit d'une manière discontinue, soit d'une manière continue.

a. Procédé discontinu. — La cheminée comprend deux sections nettement différentes : la portion supérieure, de section $F < F_c$ doit être assez longue pour enfermer la cote correspondant au régime permanent à une puissance effective donnée, et la portion inférieure, de section $F \gg F_c$, suffisamment courte pour réaliser un amortissement notable des oscillations. On pourra voir sur la figure 1 le tracé des courbes intégrales, ainsi que l'allure du cycle limite.

b. Procédé continu. — La cheminée est constituée par une surface de révolution du type réglée. On a traité sur la figure 2 le cas d'un hyperboloïde de la forme :

$$F = \pi \left(a^2 + \frac{Z^2}{m^2} \right).$$

Dans ce cas, la forme continue du cycle permet d'obtenir des oscillations presque sinusoïdales.

Remarque. — Il est très intéressant de faire une étude comparée de l'oscillateur hydraulique et de la triode oscillatrice en Électronique, en vue de la réalisation d'un appareil analogique basé sur une « identité topologique » des deux systèmes. L'utilité n'est pas très grande pour le cas d'une seule cheminée. Mais, lorsque se pose le problème du couplage où les calculs sont longs et laborieux, l'Électronique peut rendre de très grands services, car il suffit alors de lire la solution sur l'écran d'un oscillographe cathodique.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

HYDRAULIQUE. — *Déversoirs circulaires. Construction graphique des lignes de courants et équipotentielles dans un plan méridien.* Note (*) de M. **Nicolas Nahas**, transmise par M. Léopold Escande.

Application aux déversoirs circulaires verticaux (écoulement de l'intérieur vers l'extérieur) de la méthode graphique de Prasil relative aux mouvements giratoires. Vérification expérimentale.

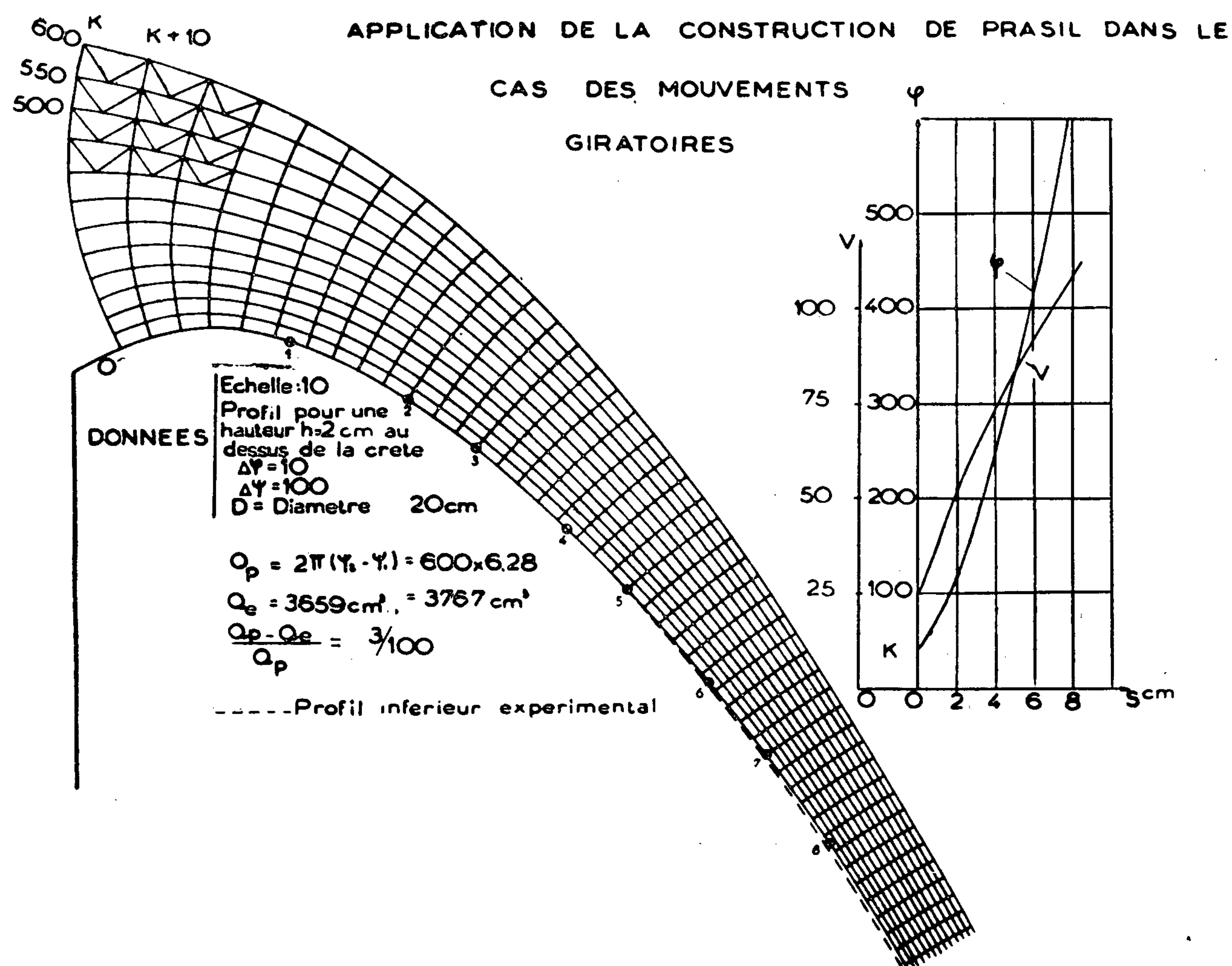
Considérons un déversoir circulaire à mince paroi à lame aérée par en dessous.

L'équation de continuité s'écrit, avec les notations classiques :

$$\frac{\partial(rv_r)}{\partial r}+\frac{\partial(rv_z)}{\partial z}=0,$$

ce qui nous permet de poser

$$v_r=-\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial z},\qquad v_z=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}.$$



Le débit qui s'écoule entre deux surfaces définies par leur fonction de courant est de la forme

$$dq=2\pi r v_z\,dr=2\pi\frac{\partial\psi}{\partial r}dr$$

et entre deux surfaces définies par ψ_1 et ψ_2 :

$$Q=2\pi(\psi_2-\psi_1).$$

En supposant que la vitesse dépende d'un potentiel on a

$$v_r=\frac{\partial\varphi}{\partial r}\qquad\text{et}\qquad v_z=\frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

ce qui nous donne les relations

(1) $$r\frac{\partial\varphi}{\partial r}=-\frac{\partial\psi}{\partial z}.$$

(2) $$r\frac{\partial\varphi}{\partial z}=\frac{\partial\psi}{\partial r}.$$

A partir des relations (1) et (2) on aboutit facilement aux relations (3) et (4)

$$(3)\qquad \frac{\partial\varphi}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\frac{\partial\psi}{\partial z}=0,$$

$$(4)\qquad \frac{dS\psi}{dS\varphi}=r\frac{d\varphi}{d\psi}.$$

Ces deux expressions nous permettent d'effectuer une construction graphique analogue à celle des mouvements plans. Toutefois, la différence réside dans le fait que l'angle d'inclinaison ne sera plus de 45° mais variera suivant le rayon.

Pour l'application à un cas particulier, nous avons relevé le profil supérieur de la lame déversante d'un déversoir circulaire de diamètre $D=20$ cm sous une charge $h=2$ cm au-dessus de la crête.

A partir de ce profil nous avons effectué la construction (*figure*) en prenant

$$\Delta\varphi=10,\qquad \Delta\psi=100.$$

Nous avons fait une vérification expérimentale des résultats donnés par ce graphique :

Nous avons obtenu les valeurs suivantes

$$Q_{\text{Prasil}}=2\pi(\psi_2-\psi_1)=3\,767\ \text{cm}^3,$$
$$Q_{\text{expérimental}}=3\,659\ \text{cm}^3.$$

Le profil de la lame déversante inférieure coïncide avec le profil expérimental (*figure*).

Les essais sur le même déversoir circulaire, mais cette fois à seuil épais, ayant la forme du profil de la lame inférieure aérée nous ont permis de relever les pressions et les vitesses sur le seuil aval aux points marqués 1, 2, ..., 8 sur la figure.

a. Pression statique :

N° de prises	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Pression statique (cm)	+0,1	+0,05	−0,1	−0,05	−0,1	0	0	−0,1

b. Vitesses :

N° de prises	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Vitesse graphique (cm/s)	58,8	66,5	71,4	74	81	86,9	90,9	100
Vitesse expérimentale (cm/s)	59	66,6	69,1	72	76	82	86	92

Ces résultats montrent que si nous supposons en première approximation négligeable la perturbation due à la substitution du frottement de l'eau sur la paroi du déversoir au frottement de l'eau sur l'air, que la pression le long du seuil aval est bien la pression atmosphérique. En outre, les valeurs des vitesses données par la construction graphique coïncident avec celles des vitesses relevées expérimentalement, ceci avec une très bonne approximation.

La concordance entre les résultats expérimentaux et ceux donnés par le graphique, confirme la validité de cette construction.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

HYDRAULIQUE. — *Sur la possibilité de dépasser les vitesses critiques des navires dans les canaux de navigation.* Note (*) de M. **Jozef Karwowski**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude expérimentale pour montrer la possibilité de dépasser les vitesses critiques des navires, en changeant de profondeur dans le canal de navigation.

Les études qui traitent du problème de la résistance au mouvement des navires montrent qu'après avoir franchi la vitesse critique (égale à la vitesse de la translation des ondes de gravité, c'est-à-dire : $v_k = \sqrt{gH}$) les résistances au mouvement du navire diminuent sensiblement. Un graphique des résistances fourni par une étude sur cette question ([1]) est représenté par la figure 1.

Afin d'atteindre une vitesse supérieure à la vitesse critique on est tenu de vaincre des résistances considérables; il en résulte que la puissance de propulsion du navire doit être très grande, ce qui entraîne des frais considérables et ne donne pas toujours de certitude d'obtenir l'effet escompté.

Le franchissement de la vitesse critique est également possible par l'utilisation de sections de navigation à grande profondeur suivies de sections peu profondes.

La figure 2 représente le graphique de variation des résistances en fonction de la puissance propulsive d'un navire (capacité de 1000 t) dans un canal dont la profondeur décroît. Ces courbes sont déterminées d'une manière analogue à celle rapportée par la figure 1.

De ce graphique il s'ensuit que, dans le cas où le navire en mouvement dans une section de grande profondeur atteint une vitesse supérieure à la vitesse critique propre à un canal peu profond, après avoir atteint la section à profondeur inférieure il y progresse à une vitesse surcritique. Afin d'atteindre une vitesse surcritique on n'est donc pas tenu de vaincre des résistances considérables, c'est-à-dire avoir affaire à des navires à grande puissance propulsive; il suffit d'adapter au canal un profil longitudinal approprié.

Des essais en laboratoire ont été effectués avec la collaboration de MM. Olezkiewicz et Majewski, ingénieurs assistants en juin et juillet 1958 à l'Institut Hydrotechnique de l'Académie des Sciences Polonaise à

Gdansk sur une maquette de péniche, type Vistule, ayant les dimensions suivantes :

Longueur du navire	$L = 2,165$ m
Largeur du maître couple	$B = 0,433$ m
Tirant d'eau	$T = 0,029$ m
Déplacement	$D = 45\,874$ kS
Coefficient de remplissage	$\frac{D}{L.B.T.} = 0,915$

La première série d'essais a été réalisée dans un canal rectangulaire ayant 2 m de largeur et 0,85 m de profondeur.

Les résultats de ces essais sont reproduits par la figure 3. La courbe des résistances a une forme quelque peu différente de celle rapportée par la figure 1. La vitesse critique devient discontinue après avoir franchi la limite de résistance critique.

Une seconde série d'essais a été faite dans le même canal en produisant un démarrage sur la longueur de 25 m et en construisant une section peu profonde 0,20 m de largeur, 1,60 m au plan d'eau et 0,80 m au fond. L'inclinaison des talus de la section peu profonde est prise égale à 2 : 1 (*fig.* 4).

Les résultats de ces expériences sont rapportés par la figure 5.

Aux vitesses inférieures, le navire se distingue par de plus grandes résistances au mouvement dans un canal peu profond comparé à un canal à profondeur supérieure. Après avoir franchi une vitesse déterminée dans la section peu profonde, les résistances du navire sont inférieures à celles de la section profonde. Ayant atteint une vitesse propre au démarrage, le navire acquiert dans la section peu profonde une vitesse supérieure à la vitesse critique, cependant après être rentré dans une section plus profonde, les résistances recommencent à croître.

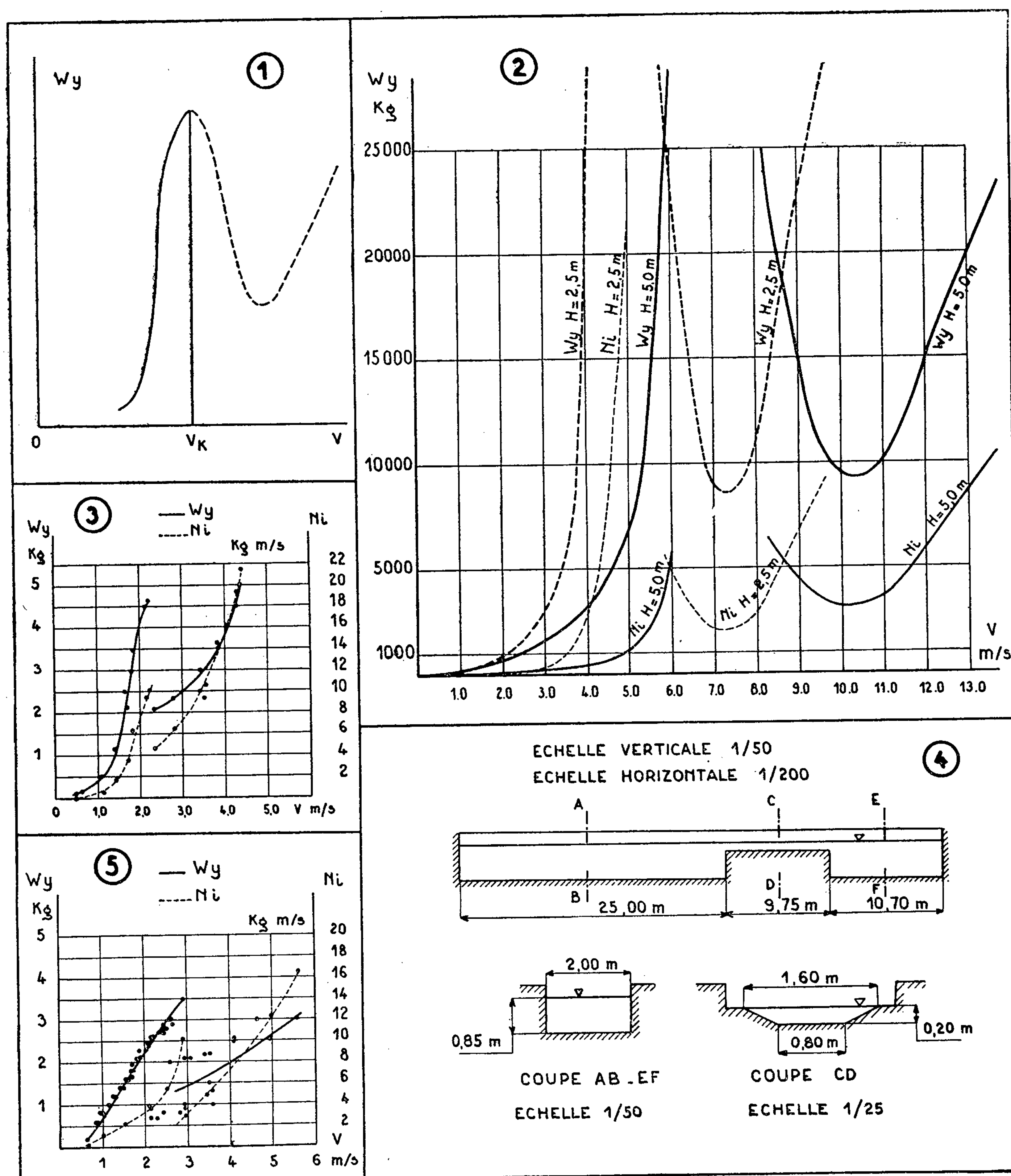
Après avoir franchi une vitesse d'environ 2 m/s, le navire se meut à une vitesse sur-critique, aussi bien dans la section peu profonde, que dans la section profonde finale.

On a constaté expérimentalement que pour obtenir la vitesse sur-critique, une grande puissance propulsive du navire n'est guère indispensable — il suffit de changer de profondeur dans le canal, en passant d'une profondeur supérieure à une profondeur inférieure.

On a remarqué également en cours d'essais qu'aux vitesses de marche supérieure, lors du passage à une section moins profonde, la vague d'étrave, ainsi que celle d'accompagnement décroissent sensiblement.

L'application en pratique de ce phénomène peut s'effectuer sur les voies de navigation intérieure, de même que dans la navigation maritime. On peut l'adopter, évidemment, seulement pour les navires à puissance propulsive suffisamment grande et à tirant d'eau inférieur.

Aux approches d'une écluse, par exemple, il y a lieu de prévoir des sections à grandes profondeurs — sections de démarrage, où les navires pourraient atteindre une vitesse appropriée pour entrer ensuite dans les



sections moins profondes (à profondeur normale). Sur les voies navigables intérieures la section de raccordement peut être construite à une profondeur normale.

Dans la navigation maritime, après avoir atteint une vitesse sur-critique dans une section peu profonde, le navire conserverait cette vitesse en mer.

L'accroissement de la vitesse de marche (dans le rapport de 1,5 à 1 puissance propulsive) permet de diminuer considérablement la consommation et les frais de combustible dans le transport par eau.

Nous nous proposons ultérieurement de déterminer la valeur limite de la profondeur minimum des canaux et des sections de démarrage.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) P. A. Apuchtion et J. I. Hoitkowski, *Résistance de l'eau au mouvement des navires*, Moscou, 1953.

MÉCANIQUE DES EXPLOSIFS. — *Du rôle de la conductibilité thermique dans la formation et l'entretien d'une onde de détonation dans un explosif condensé.* Note (*) de MM. **Jean Berger, Jacques Favier** et **Claude Fauquignon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La conductibilité thermique d'un explosif condensé recevant une onde de choc a été trouvée de l'ordre de 10^6 fois supérieure à ce qu'elle est dans des conditions normales. Ceci permet de proposer un schéma thermique de formation et d'entretien d'une onde de détonation dans un explosif condensé.

1. *Problème.* — Différents auteurs (1), (2), (3), (4), (5) ont étudié l'effet de l'interposition d'un corps inerte entre deux cartouches d'explosif, l'une amorcée normalement dite génératrice, l'autre non amorcée dite réceptrice : la détonation n'apparaît dans la cartouche réceptrice qu'à une certaine distance du corps inerte, fonction croissante de son épaisseur.

Cherchant une justification théorique du phénomène, des mesures de conductibilité électrique ont été effectuées suivant un dispositif analogue à celui décrit par ailleurs (6).

2. *Étude expérimentale.* — L'explosif utilisé est à base d'hexogène et de tolite; les cartouches ont un diamètre de 30 mm et une longueur de 55 mm.

Du plexiglas constitue le milieu inerte interposé; des mesures préliminaires montrent que pour une épaisseur de plexiglas de 26 mm le réamorçage apparaît dans la cartouche réceptrice en une section distante du plexiglas de 10 ± 2 mm.

Les électrodes, en laiton, de 1 mm de diamètre, sont placées perpendiculairement à l'axe de la cartouche à 4 mm derrière le plexiglas et sont distantes de 6 mm; la résistance du milieu est, dans ces conditions, de quelques centaines de mégohms.

Deux séries d'expériences ont été effectuées :

1° Avec le dispositif ainsi décrit. L'enregistrement au tambour tournant (7) d'une part, et celui obtenu pour la mesure d'une des tensions néces-

saires à la détermination de la résistance d'autre part, sont représentés figure 1.

Le premier palier correspond à une résistance de $250 \pm 20\ \Omega$ et se présente avant qu'il y ait réamorçage de la détonation. Ainsi, sous l'effet

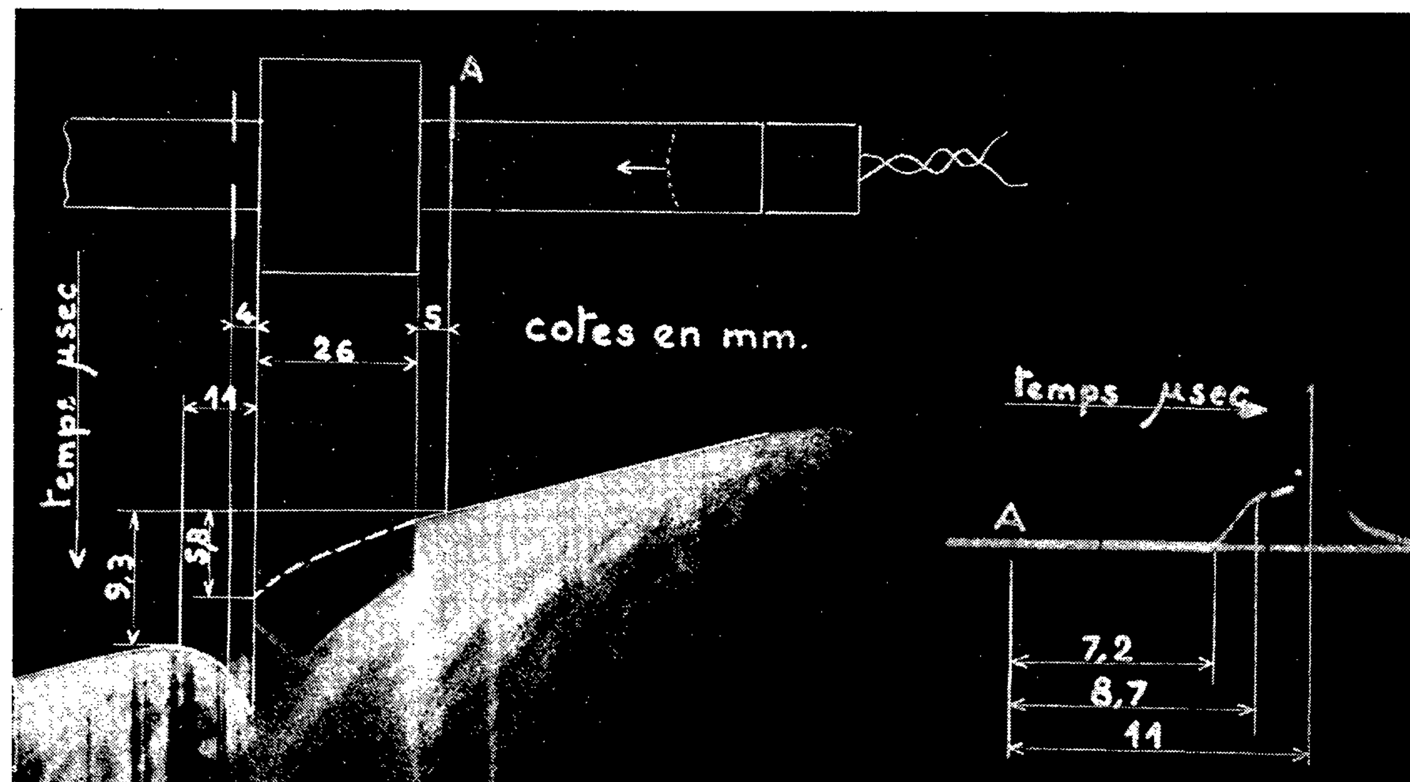


Fig. 1.

de l'onde de choc, l'explosif voit sa conductibilité électrique multipliée par un facteur de l'ordre de 10^6;

2° L'expérience a été reprise en réduisant la cartouche réceptrice à une pastille de 8 mm d'épaisseur. L'étude au tambour tournant montre qu'il

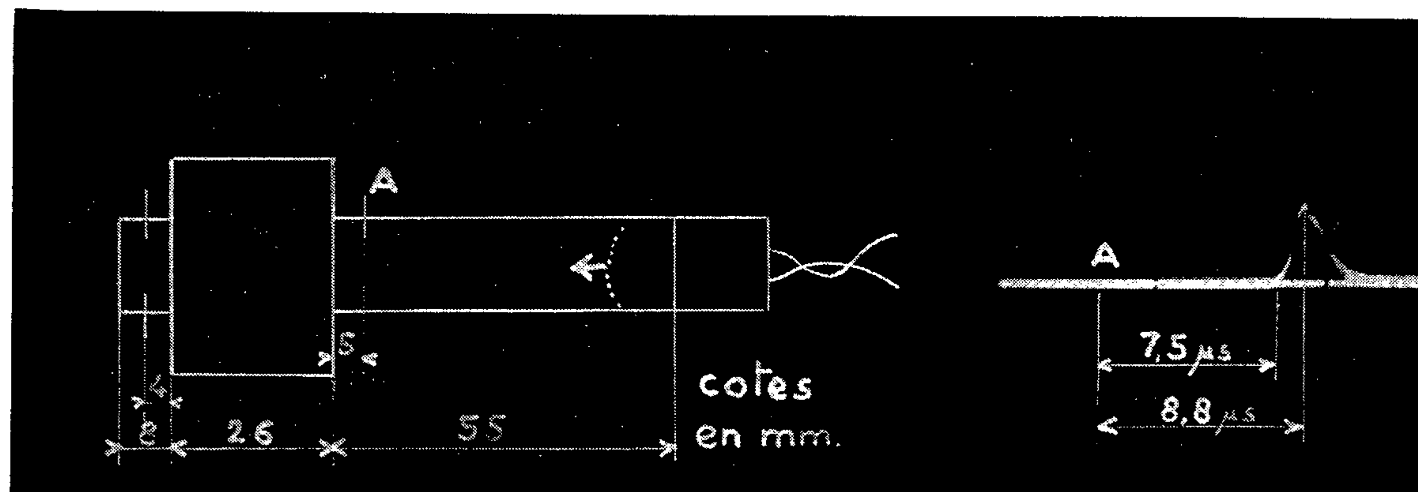


Fig. 2.

n'y a pas détonation de la pastille. La figure 2 traduit l'enregistrement d'une des tensions nécessaires à la mesure de la résistance et montre que l'accroissement de conductibilité ($250 \pm 20\ \Omega$) est bien dû au passage de l'onde de choc.

3. *Conclusion.* — Il sera remarqué au préalable que selon la loi expéri-

mentale de Wiedemann et Frantz d'une part, de Lorentz d'autre part, et selon les études théoriques de Drude, Lorentz et Sommerfeld, la conductibilité thermique serait proportionnelle au produit de la conductibilité électrique par la température absolue, le coefficient de proportionnalité étant le nombre de Lorentz. Ainsi, sous l'effet de l'onde de choc, la conductibilité thermique de l'explosif pourrait se trouver multipliée par un facteur de l'ordre de 10^6.

L'initiation par une onde de choc de la détonation dans un explosif condensé peut alors se justifier ainsi. A l'instant t, la zone $(x - \Delta x, x)$ se trouve fortement ionisée. A l'instant $(t + \Delta t)$, cette même zone voit son ionisation diminuer et est donc le siège d'un certain dégagement de chaleur. Simultanément la tranche voisine $(x, x + \Delta x)$ se trouve ionisée, c'est-à-dire conductrice, elle est donc dans des conditions favorables pour bénéficier du dégagement de chaleur produit par la tranche précédente. Ainsi, au fur et à mesure de la progression de l'onde de choc, la zone traversée voit sa température s'accroître et ceci jusqu'à détonation.

En ce qui concerne un régime de détonation stationnaire, le même principe peut être appliqué à l'étude de la zone de réaction. Ceci nécessite l'emploi d'une équation de l'énergie tenant compte du rôle de la conductibilité.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) G. R. McVey et V. M. Boyle, *Ballistic Research Laboratories*, Report 1048, novembre 1956.

(2) R. J. Eichelberger et Sultanoff, *Proc. Roy. Soc.*, 246, n° 1245, 1958, p. 274.

(3) W. R. Marlow et I. C. Skidmore, *Proc. Roy. Soc.*, 246, n° 1245, 1958, p. 284.

(4) M. A. Cook, D. H. Pack et W. A. Gey, *Seventh Symposium on Combustion*, 1958.

(5) S. J. Jacobs, *Naval Ordnance Laboratory*, Intervention au cours du 7e Symposium sur la combustion, 1958.

(6) S. Joigneau et J. Thouvenin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3422.

(7) J. Viard, *Actes du IIe Congrès international de Photographie et de Cinématographie ultra-rapides*, septembre 1954.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur un cas particulier de solutions périodiques de troisième sorte du problème des trois corps.* Note (*) de M. **Jean Gremillard**, présentée par M. André Danjon.

Le but de la présente Note est d'établir l'existence de solutions périodiques de troisième sorte dans le cas de petites inclinaisons, les mouvements étant de même sens ou de sens opposés. De telles solutions existent quelles que soient les valeurs des longitudes moyennes initiales, et dans un cas particulier il peut exister d'autres solutions périodiques que celles précédemment étudiées.

1. Les notations sont celles qui ont été utilisées dans deux Notes précédentes (¹). Nous reprenons l'équation considérée auparavant

$$(1)\qquad \frac{\partial R_0}{\partial \bar{\lambda}} = 0 \qquad (R_0 \text{ indépendant des variables } x).$$

Nous avons montré que cette équation admet pour solutions en $\bar{\lambda}$, quand le paramètre ν est *intérieur* à l'intervalle (0, 1), les valeurs appartenant, suivant la parité de $p - q$, aux deux suites discrètes suivantes :

$$(2)\qquad \bar{\lambda}_1 = r\pi \quad \text{lorsque } p - q \text{ est pair;}$$

$$(2')\qquad \bar{\lambda}_1 = r\frac{\pi}{2} \quad \text{lorsque } p - q \text{ est impair.}$$

Dans les deux cas $r = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$. Nous étudierons maintenant l'équation (1) lorsque ν prend l'une ou l'autre des valeurs 0 ou 1. Nous commencerons par le cas où $p - q$ est un nombre pair; dans ce cas l'équation (1) s'écrit de la façon suivante :

$$(3)\qquad \sum_{s=1}^{\infty} b^{s\left(\frac{p+q}{2}\right),\, s\left(\frac{p-q}{2}\right)} s \sin s\bar{\lambda} = 0.$$

2. D'après un théorème général de Jacobi (²), les coefficients $b^{s\left(\frac{p+q}{2}\right),\, s\left(\frac{p-q}{2}\right)}$ de l'équation (3) ont l'expression suivante :

$$b^{s\left(\frac{p+q}{2}\right),\, s\left(\frac{p-q}{2}\right)} = (\alpha\mu)^{s\left(\frac{p+q}{2}\right)} (\alpha\nu)^{s\left(\frac{p-q}{2}\right)} \mathcal{B}^{s\left(\frac{p+q}{2}\right),\, s\left(\frac{p-q}{2}\right)},$$

en posant

$$\mathcal{B}^{s\left(\frac{p+q}{2}\right),\, s\left(\frac{p-q}{2}\right)} = \frac{1.3.5\ldots(2sp-1)}{1.3\ldots(s(p+q)-1).1.3\ldots(s(p-q)-1)} \frac{1}{\pi^2}$$
$$\times \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} D^{-(2sp+1)} \sin x^{s(p+q)} \sin y^{s(p+q)}\, dx\, dy.$$

Par conséquent l'équation (3) considérée comme équation en $\bar{\lambda}$ devient illusoire pour $\nu = 0$, ou pour $\nu = 1$ (c'est-à-dire $\mu = 0$ à cause de la relation $\mu + \nu = 1$), *et par suite n'importe quelle valeur réelle de* $\bar{\lambda}$ *peut être considérée comme solution de* (3) *quand on donne à* ν *soit la valeur* 0, *soit la valeur* 1.

3. Étudions maintenant les autres équations déterminant les éléments des solutions périodiques de troisième sorte. Ces équations sont les suivantes :

$$(4)\qquad \frac{\partial R}{\partial x_1} = 0, \qquad \frac{\partial R}{\partial x_2} = 0, \qquad \frac{\partial R}{\partial x_3} = 0, \qquad \frac{\partial R}{\partial x_4} = 0.$$

La fonction R, qui est développable suivant les puissances entières successives des variables x_1, x_2, x_3, x_4, est une fonction paire par rapport à l'ensemble

de ces variables. Le coefficient d'un terme en $x_1^h x_2^{h'} x_3^k x_4^{k'}$ est de la forme

$$(5)\qquad R_{hh'kk'} = \sum_{s=0}^{\infty} R_{hh'kk'}^{(s)} \cos s\bar{\lambda} \quad \text{si } k+k' \text{ est un nombre pair ou nul,}$$

$$(6)\qquad R_{hh'kk'} = \sum_{s=1}^{\infty} R_{hh'kk'}^{(s)} \sin s\bar{\lambda} \quad \text{si } k+k' \text{ est un nombre impair.}$$

Pour un terme de degré donné, c'est-à-dire pour une valeur donnée de la somme $h+h'+k+k'$ les coefficients $R_{hh'kk'}^{(s)}$ contiennent le facteur

$$\mu^{\frac{s(p+q)}{2}-\frac{h+h'+k+k'}{2}}\,\nu^{\frac{s(p-q)}{2}-\frac{h+h'+k+k'}{2}}$$

dès que s a une valeur suffisamment grande pour que chacun des deux exposants

$$\frac{s(p+q)}{2}-\frac{h+h'+k+k'}{2}, \quad \frac{s(p-q)}{2}-\frac{h+h'+k+k'}{2}$$

soit positif ou nul, et d'ailleurs il suffit pour cela que $s(p-q)/2-(h+h'+k+k')/2$ le soit

Si nous appliquons ceci aux termes du second degré, c'est-à-dire aux termes pour lesquels la somme $h+h'+k+k'$ est égale à 2, nous trouvons que tous les coefficients $R^{(s)}_{\underbrace{\cdots}_{2}}$ sont nuls pour $\nu=0$ à partir de $s=1$, si $p-q \geqq 4$ mais au contraire que $R^{(1)}_{\underbrace{\cdots}_{2}}$ ne sont pas nuls pour $\nu=0$, si $p-q=2$, et par conséquent dans ce dernier cas les fonctions $R_{hh'kk'}$ où $h+h'+k+k'=2$ et où $k+k'=0$ ou 2 sont pour $\nu=0$ des fonctions linéaires en $\cos\bar{\lambda}$, et les fonctions $R_{hh'kk'}$ où $h+h'+k+k'=2$ et $k+k'=1$ sont pour la même valeur de ν des fonctions linéaires de $\sin\bar{\lambda}$. Par contre, pour $h+h'+k+k'=2$, toutes les fonctions $R^{(s)}_{\underbrace{\cdots}_{2}}$ sont nulles à partir de $s=1$, lorsque $\nu=1$ (ou $\mu=0$) cela que $p-q$ soit égal à 2 ou supérieur à ce nombre. Nous arrivons pratiquement au résultat suivant.

Le système de valeurs $x_1=x_2=x_3=x_4=0$ est une solution d'ordre de multiplicité 1 *des équations* (4) *au voisinage de $\nu=0$, $\bar{\lambda}$ prenant pour $\nu=0$ une valeur arbitraire, et $p-q$ étant supérieur ou égal à* 4. *Ce résultat subsiste en général si $p-q=2$, mais peut cesser d'être vrai pour certaines valeurs particulières de $\bar{\lambda}$.*

En effet l'exactitude du résultat ci-dessus dépend de la non-nullité du hessien de R par rapport aux x. Dans le cas où $p-q=2$, ce hessien devient pour $\nu=0$ une fonction de $\bar{\lambda}$ puisque nous avons vu que ses éléments sont des fonctions linéaires de $\cos\bar{\lambda}$ et $\sin\bar{\lambda}$. Nous réservons l'étude de cette équation pour un Mémoire ultérieur.

Lorsque $\nu=1$, *et quel que soit* $\bar{\lambda}$, le hessien de R par rapport aux x s'écrira sous la forme trouvée précédemment [3]; il est égal au produit du hessien de R

par rapport à x_1 et x_2 par le hessien de R par rapport à x_3 et x_4, ce résultat provenant de ce que certains éléments du hessien de R par rapport aux x s'annulent pour $\nu = 1$, alors que précédemment ([3]) ce résultat était une conséquence du fait que $\bar{\lambda}$ prenait l'une des valeurs de la suite (2). Les deux hessiens d'ailleurs, celui de R par rapport à x_1, x_2 et celui de R par rapport à x_3, x_4 peuvent d'ailleurs pour $\nu = 1$ s'annuler simultanément quand un certain paramètre ε précédemment défini prend l'une des valeurs notées $\bar{\varepsilon}$ et $1/\bar{\varepsilon}$.

4. Si nous supposons maintenant que $p - q$ est impair, il résulte de résultats établis antérieurement que $p - q$ doit être au moins égal à 3 ([4]). Les coefficients de l'équation analogue à (3) écrite dans le cas où $p - q$ est impair vérifient le même théorème de Jacobi, de sorte que (1) devient illusoire, considérée comme équation en $\bar{\lambda}$, lorsqu'on y fait $\nu = 0$, ou $\nu = 1$. Nous savons ([5]) que la recherche de solutions de la troisième sorte se ramène à la recherche des valeurs de ν qui sont solutions communes des équations suivantes :

$$(7) \qquad R_{1,0,0,0} = 0, \qquad R_{0,1,0,0} = 0, \qquad R_{0,0,1,0} = 0, \qquad R_{0,0,0,1} = 0.$$

$\bar{\lambda}$ recevant dans ce cas l'une des valeurs de la suite (2'). La question qui se pose maintenant est de vérifier si $\nu = 0$ et $\nu = 1$ sont solutions communes des équations (7) quel que soit $\bar{\lambda}$. La réponse est affirmative comme il résulte des expressions des premiers membres des équations (7) données dans un Mémoire antérieur ([5]). *On peut en conclure l'existence au voisinage de* $\nu = 0$ *et de* $\nu = 1$ *de solutions de troisième sorte, où pour chacune de ces valeurs de* ν, $\bar{\lambda}$ *est arbitraire et* x_1, x_2, x_3, x_4 *sont nuls.*

5. Nous pouvons remarquer que Poincaré avait pressenti l'existence de solutions de troisième sorte autres que celles dont il avait esquissé un exemple. Nous reprendrons prochainement l'étude des cas particuliers laissés de côté dans cette Note, soit la recherche des valeurs de $\bar{\lambda}$ annulant le hessien de R quand $p - q = 2$, $\nu = 0$, et la forme des variables x quand $\nu = 1$, et $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$ ou $1/\bar{\varepsilon}$.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 153 et **244**, 1957, p. 1011.

(2) *Journal de Crelle*, **15**, p. 1 à 26.

(3) *Thèse multigraphiée*, chap. VI, p. 95 à 131.

(4) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 49.

(5) *Thèse multigraphiée*, chap. VII, p. 132 à 160.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur l'analyse harmonique des distributions de vitesses radiales.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

Nous donnons une solution du problème qui consiste à déterminer une distribution de densités dans un plan, connaissant les projections de ces distributions sur les directions d'angle arbitraire l. Le calcul est fondé sur l'analyse harmonique des distributions projetées, par rapport à l; il fait intervenir les fonctions de Bessel d'ordre entier.

1. *Rappel du problème.* — Soient (x, y) les coordonnées d'un point M dans un système d'axes rectangulaires Ox, Oy; (R, T), les coordonnées du même point dans le système d'axes OX, OY déduit du premier par la rotation d'angle l.

Considérons une distribution de points dans un plan, de densité $F(x, y)$; et la distribution projetée sur l'axe OX, de densité $g(R; l)$. On se propose de calculer $F(x, y)$ connaissant $g(R; l)$, ce qui revient à résoudre l'équation intégrale

$$(1) \qquad g(R; l) = \int_{-\infty}^{+\infty} F[R\cos l - T\sin l, R\sin l + T\cos l]\, dT.$$

Si $F(x, y)$ représente la densité du nuage des vitesses spatiales des étoiles situées dans le plan galactique, et $g(R; l)$ la densité de la distribution des vitesses radiales des étoiles de longitude galactique l, l'équation (1) est valable moyennant l'hypothèse que la distribution des vitesses spatiales des étoiles ne dépend pas de la longitude.

Dans trois Notes précédentes (1) nous avons développé une méthode due à Ambarzumian et donné les formules permettant de calculer l'intégrale $F(x, y)$ dans un cercle arbitraire, et les dérivées de $F(x, y)$ en un point arbitraire.

L'analyse harmonique des fonctions $g(R; l)$ va nous fournir la solution complète du problème.

2. *Notations.* — Soit

$\Phi(u, v)$ la fonction caractéristique de $F(x, y)$;

$\varphi(t, l)$ la fonction caractéristique de $g(R; l)$;

donc

$$(2) \qquad \begin{cases} \Phi(u, v) = \iint F(x, y)\, e^{i(ux+vy)}\, dx\, dy, \\ \varphi(t; l) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(R; l)\, e^{itR}\, dt. \end{cases}$$

L'équation (1) équivaut à l'équation fonctionnelle

$$(3) \qquad \varphi(t; l) = \Phi(u = t\cos l, v = t\sin l).$$

Employons systématiquement les coordonnées polaires.

Soit

$$x = \rho \cos\alpha, \qquad y = \rho \sin\alpha, \qquad \text{et} \qquad F(x, y) = f(\rho, \alpha).$$

Soit

$$R = \rho \cos\theta, \qquad T = \rho \sin\theta, \qquad \text{et} \qquad \alpha = \theta + l,$$

en vertu du changement de coordonnées.

L'équation (1) prend la forme

$$(4) \qquad g(R;\, l) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\rho,\, \theta + l)\, dT.$$

Il s'agit de calculer $f(\rho, \alpha)$ en partant soit de $g(R;\, l)$, soit de $\varphi(t;\, l)$.

L'analyse harmonique de ces trois fonctions donne

$$(5) \qquad \begin{cases} f(\rho, \alpha) = \sum_{-\infty}^{+\infty} f_k(\rho)\, e^{ik\alpha}, \\ g(R;\, l) = \sum_{-\infty}^{+\infty} g_k(R)\, e^{ikl}, \\ \varphi(t;\, l) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(t)\, e^{ikl}. \end{cases}$$

Nous allons chercher les relations deux à deux des trois harmoniques d'ordre k.

3. *Relations entre* $\varphi_k(t)$ *et* $g_k(R)$. — Elles découlent immédiatement de (2);

$$(6) \qquad \varphi_k(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_k(R)\, e^{itR}\, dt, \qquad 2\pi g_k(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(t) e^{-itR}\, dt.$$

4. *Relations entre* $\varphi_k(t)$ *et* $f_k(\rho)$. — La relation (2) nous donne

$$\Phi(t\cos l,\, t \sin l) = \iint e^{it\rho\cos(\alpha - l)} f(\rho, \alpha)\, \rho\, d\rho\, d\alpha,$$

$$\sum_k e^{ikl} \varphi_k(t) = \sum_k \int_0^{\infty} f_k(\rho)\, \rho\, d\rho \int_0^{2\pi} e^{it\rho\cos(\alpha - l)}\, e^{ik\alpha}\, d\alpha$$

et

$$(7) \qquad \varphi_k(t) = 2\pi (i)^k \int_0^{\infty} f_k(\rho)\, \mathcal{J}_k(t\rho)\, \rho\, d\rho,$$

en utilisant, pour définir la fonction de Bessel $\mathcal{J}_k(t\rho)$, la formule (de Bessel) :

$$(8) \qquad \int_0^{2\pi} e^{it\rho\cos u}\, e^{iku}\, du = 2\pi (i)^k \mathcal{J}_k(t\rho).$$

Pour inverser la relation (7), partons de l'inversion de la formule de

Fourier

$$4\pi^2 F(x, y) = \iint e^{-i(ux+vy)} \Phi(u, v)\, du\, dv$$

et utilisons exactement le même raisonnement, nous trouvons ainsi

$$(9) \qquad 2\pi f_k(\rho) = (i)^k \int_0^\infty \varphi_k(t)\, \mathcal{J}_k(-t\rho)\, t\, dt.$$

Cette formule (9) donne une première solution du problème posé.

5. *Relations entre* $g_k(\mathrm{R})$ *et* $f_k(\rho)$. — L'équation intégrale (4) donne

$$g_k(\mathrm{R}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_k(\rho)\, e^{ik\theta}\, d\mathrm{T}$$

qui se met sous la forme

$$(10) \qquad g_k(\mathrm{R}) = 2\int_0^\infty f_k(\rho) \cos k\theta\, d\mathrm{T}.$$

Nous montrons dans une publication ultérieure comment l'emploi des formules (6) et (9) permet de résoudre cette équation intégrale.

6. *Quelques propriétés des fonctions de Bessel d'ordre entier.* — L'inversion de l'intégrale (7) en est une; on peut en trouver d'autres en appliquant la méthode exposée au cas du « courant d'étoiles », c'est-à-dire en supposant que la distribution $F(x, y)$ se réduit à une masse unité placée en un point fixe.

Citons deux formules que nous avons vérifiées dans le traité de Watson (²):

$$(11) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{it\mathrm{R}}\, \mathcal{J}_k(ts)\, dt = 2(i)^k \frac{\cos k \operatorname{Arc} \cos \frac{\mathrm{R}}{s}}{\sqrt{s^2 - \mathrm{R}^2}} \quad \text{si } \mathrm{R}^2 < s^2;$$

$$= 0 \quad \text{si } \mathrm{R}^2 > s^2;$$

$$(12) \qquad \int_0^{+\infty} t\, \mathcal{J}_k(ts)\, \mathcal{J}_k(t\rho)\, dt = \delta\left[\frac{\rho^2}{2} - \frac{s^2}{2}\right],$$

le symbole δ désignant la fonction de Dirac définie par

$$\int_0^\infty \delta(x-a) f(x)\, dx = f(a)$$

pour une classe étendue de fonctions $f(x)$ (²),

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 462.

(²) Watson, *A Treatise on the theory of Bessel functions*, p. 405 et 453.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *La méthode probabiliste pour les problèmes de transfert du rayonnement. Le problème de Milne avec la diffusion non cohérente dans les cas non conservatifs.* Note (*) de M. **Sueo Ueno**, présentée par M. André Danjon.

1. Le problème de Milne dans le cas de la diffusion cohérente a été traité par quelques auteurs ([1]). A l'aide de la méthode probabiliste, nous ([2]) avons obtenu aussi la solution exacte de ce problème. Quand la diffusion est non cohérente, le problème dans le cas conservatif a été résolu exactement par Jean I. F. King ([3]) et nous ([4]) respectivement.

Dans cette présente Note, faisant usage de la méthode probabiliste, nous obtenons la solution exacte du problème de Milne dans les cas non conservatifs.

Suivant la notation utilisée précédemment ([5]), l'équation intégrale de Schwarzschild-Milne appropriée au cas présent s'écrit :

$$(1)\qquad \mathfrak{J}_\nu(\tau) = \varpi_\nu \Gamma_\tau\{\mathfrak{J}_{\nu'}(\tau')\},$$

où $\mathfrak{J}_\nu(\tau)$ est la fonction-source, ϖ_ν est l'albedo, et τ est la profondeur optique continue.

Posant

$$(2)\qquad \mathfrak{J}_\nu(\tau) = \varpi_\nu J(\tau),$$

et supposant que $\varepsilon_\nu = 0$, nous avons

$$(3)\qquad J(\tau) = \Theta_\tau\{J(\tau')\}.$$

L'équation peut être écrite sous la forme

$$(4)\qquad J(\tau) = B(\tau) + G(\tau),$$

où $G(\tau)$ est donnée par

$$(5)\qquad G(\tau) = -B(\tau) + \Theta_\tau\{B(\tau')\} + \Theta_\tau\{G(\tau')\}.$$

2. L'équation stochastique intégro-différentielle pour ce problème s'écrit sous la forme

$$(6)\qquad \frac{\partial p(x;\tau)}{\partial\tau} = -\frac{p(x;\tau)}{x} + \frac{1}{2}p(x;0)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}d\nu'\int_0^{n_{\nu'}} p(x';\tau)\frac{dx'}{x'},$$

où $p(x;\tau)$ est la fonction de distribution de la probabilité de l'émission du quanta de la fréquence ν dans la direction μ au point τ et $x = \mu n_\nu$, $x' = \mu' n_{\nu'}$, $n_\nu = (1+\eta_\nu)^{-1}$. L'équation intégrale gouvernant $p(x;0) = H(x)$ est donnée par

$$(7)\qquad H(x) = 1 + \frac{1}{2}xH(x)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}d\nu\int_0^{n_{\nu'}}\frac{H(x')\,dx'}{x+x'}.$$

A l'aide de la méthode probabiliste, la solution exacte de l'équation (1)

s'écrit sous la forme

(8) $$I_\nu(o, \mu) = \varpi_\nu \left[\mathcal{L}_{\frac{1}{x}} \{ B(\tau) \} + \int_0^\infty p(x; \tau) \{ - B(\tau) + \Theta_\tau \{ B(\tau') \} d\tau \right],$$

où $\mathcal{L}_{1/x}$ est l'opérateur intégral de Laplace d'indice $1/x$ et l'expression entre accolades dans l'intégrale correspond à l'émission diffusée par unité de volume et unité de temps.

D'une manière similaire à celle donnée par S. Chandrasekhar [1], nous posons

(9) $$B(\tau) = C\, e^{k\tau},$$

où C est la constante choisie arbitrairement et k est donné par

(10) $$k = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} \log\left(\frac{1 + n_{\nu'} k}{1 - n_{\nu'} k} \right) d_{\nu'}.$$

Substituant (9) dans (8) et utilisant la transformation intégrale de $e^{k\tau'}$ par l'opérateur Θ_τ

(11) $$\Theta_\tau \{ e^{k\tau'} \} = e^{k\tau} - \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{e^{-\frac{\tau}{x'}} dx'}{1 + kx'},$$

nous avons

(12) $$I_\nu(o, \mu) = \varpi_\nu C \left[\frac{1}{1 - kx} - \frac{1}{2} H(x) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{H(x') x' \, dx'}{(1 + kx')(x + x')} \right].$$

Exprimant $x'/(1 + kx')(x + x')$ sous la forme de la fonction partielle et utilisant (7), nous obtenons après réarrangement des quelques termes

(13) $$I_\nu(o, \mu) = \varpi_\nu \frac{CH(x)}{1 - kx} \left[1 - \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta} d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{H(x') \, dx'}{1 + kx'} \right].$$

Utilisant l'équation intégrale gouvernant $H(x)$, la solution exacte de l'équation (1) réduite est

(14) $$I_\nu(o, \mu) = \varpi_\nu \frac{C}{H\left(\frac{1}{k}\right)} \frac{H(x)}{1 - kx}.$$

Cette solution ci-dessus est nouvelle. Elle est similaire dans la forme à la solution donnée par Chandrasekhar [1] pour la diffusion cohérente.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

[1] E. Hopf, *Mathematical Problems of Radiative Equilibrium*, Cambridge Tract, N° 31 (London : Cambridge University Press), 1934 : V. A. Ambartzumian, *R. A. J.*, 19, 1942, p. 30 : S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer* (London : Oxford University Press), 1950 : V. Kourganoff et I. W. Busbridge, *Basic Methods in Transfer Problems*) London : Oxford University Press), 1952 : V. V. Sobolev, *Transfer of Radiation Energy in the Atmospheres of Stars and Planets* (Moscow), 1956.

(2) S. UENO, *Ap. J.*, **126**, 1957, p. 413; *J. of Math. and Mech.*, **7**, 1958, p. 629.
(3) J. I. F. KING, *Ap. J.*, **121**, 1955, p. 711.
(4) S. UENO, *Ann. d'Ap.*, **21**, 1958, fasc. 1, ibid, **21**, 1958, fasc. 2.
(5) S. UENO, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3415.
(6) S. UENO, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3593.

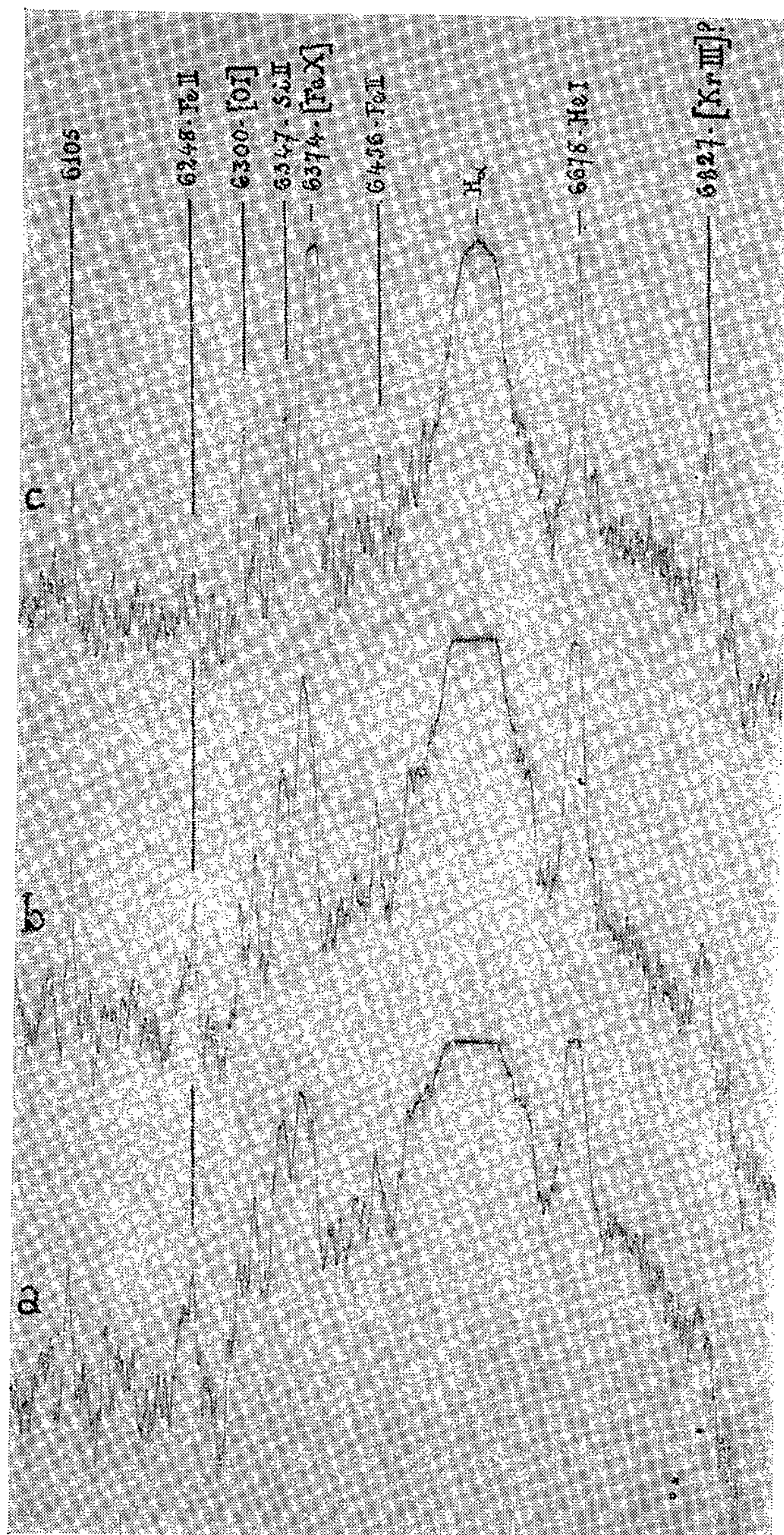
ASTROPHYSIQUE. — *Les raies brillantes de la couronne solaire dans le spectre de Nova* (RS) Ophiuchi 1958. Note de M. **JEAN DUFAY**, Mlle **MARIE BLOCH**, MM. **CHARLES BERTAUD** et **MAURICE DUFAY**, présentée par M. André Danjon.

Apparition et renforcement progressif, à partir du 12 août 1958, des raies coronales [Fe X] 6 374, [Fe XI] 3 987 et 7 892, [Fe XIV] 5303 et [Ni XII] 4231 Å. La forte raie 5 535 peut sans doute être attribuée à [AX].

C'est en observant *RS Ophiuchi*, après son maximum de 1933, que W. S. Adams et A. H. Joy (1) ont reconnu, pour la première fois, dans le spectre d'une étoile, les principales raies d'émission de la couronne solaire, retrouvées depuis, avec une intensité moindre, dans les spectres de deux autres novæ récurrentes : *T Pyxidis* (2) et *T Coronæ Borealis* (3). La similitude de l'évolution spectrale de *RS Ophiuchi* dans les premiers jours suivant les explosions de 1958 et de 1933 faisait prévoir l'apparition progressive des raies coronales à partir du 10 août 1958 environ (4).

[Fe X] 6374 Å (Énergie d'ionisation I = 233 eV; énergie d'excitation E = 1,94 eV). — La raie rouge de la couronne ne peut être rigoureusement séparée de Si II 6 371 Å, qui, comme beaucoup d'autres raies d'émission, présentait au début du mois d'août, deux composantes assez largement séparées. Mais tandis que les deux raies 6 347 et 6 371 Å, appartenant au même multiplet de Si II, montrent jusqu'au 11 août des intensités comparables, la seconde devient beaucoup plus forte que la première dans la soirée du 12 août. Cette date marque donc l'apparition certaine de la raie 6 374 Å, jusque là absente ou faible par rapport à Si II 6 371 Å La raie 6 374 Å se renforce ensuite rapidement tandis que s'affaiblissent celles de Si II et, dès la fin du mois, elle devient la raie la plus intense de tout le spectre après H_α (sur plaques Eastman 103 aF). Elle le demeure sur les clichés les plus récents (19 octobre) (*fig.* 1).

[Fe XI] 3 987 et 7 892 Å (I = 261 eV). — Une période de mauvais temps nous empêche de préciser aussi nettement la date d'apparition des autres raies coronales. [Fe XI] 3 987 Å (E = 4,68 eV) est bien caractérisée depuis le 26 août au moins, mais reste assez faible. Sa présence nous conduit à rechercher la raie 7 892 Å (E = 1,57 eV), environ 10 fois plus intense que 3 987 dans la couronne solaire. Nous n'avons observé que tardivement



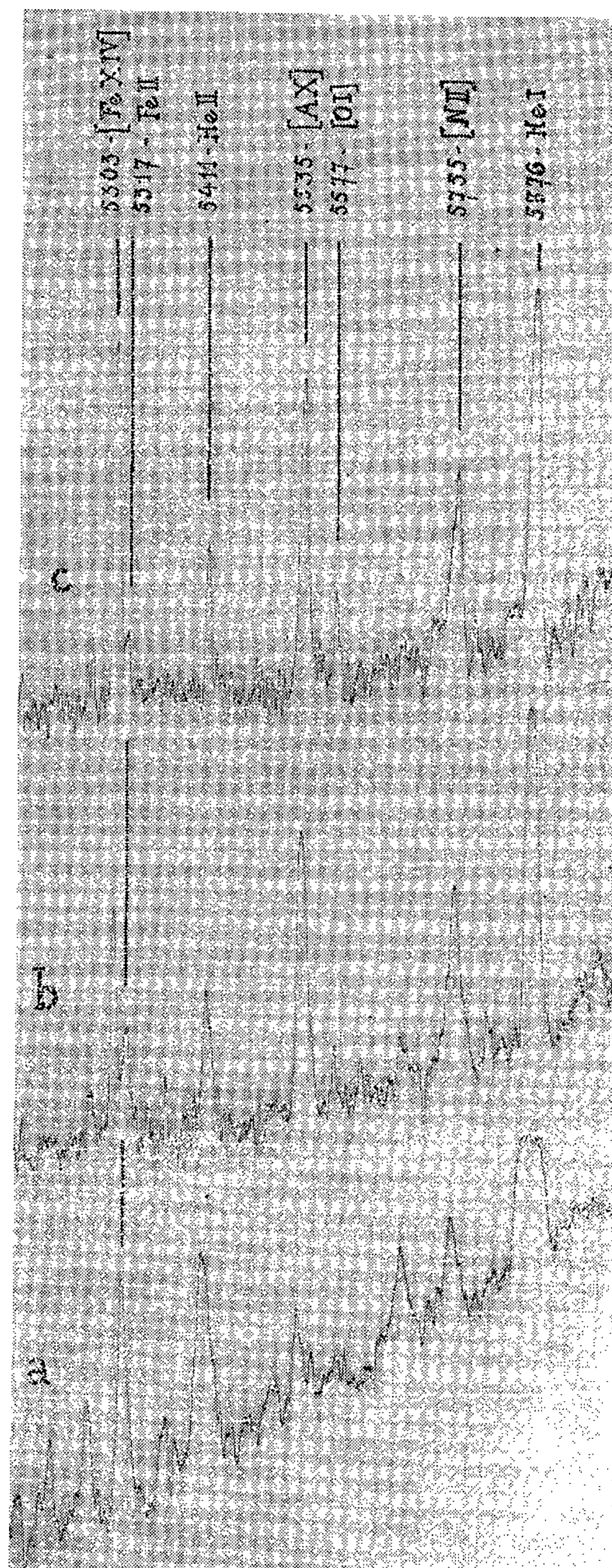


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Spectre de *R. S. Ophiuchi* dans le rouge (réseau 600 traits/mm) : *a.* le 10 août 1958; *b.* le 12 août; *c.* le 4 septembre.

Fig. 3. — Région 5 300-5 900 Å (spectrographe à un prisme) : *a.* 7 août 1958; *b.* 29 août; *c.* 24 septembre.

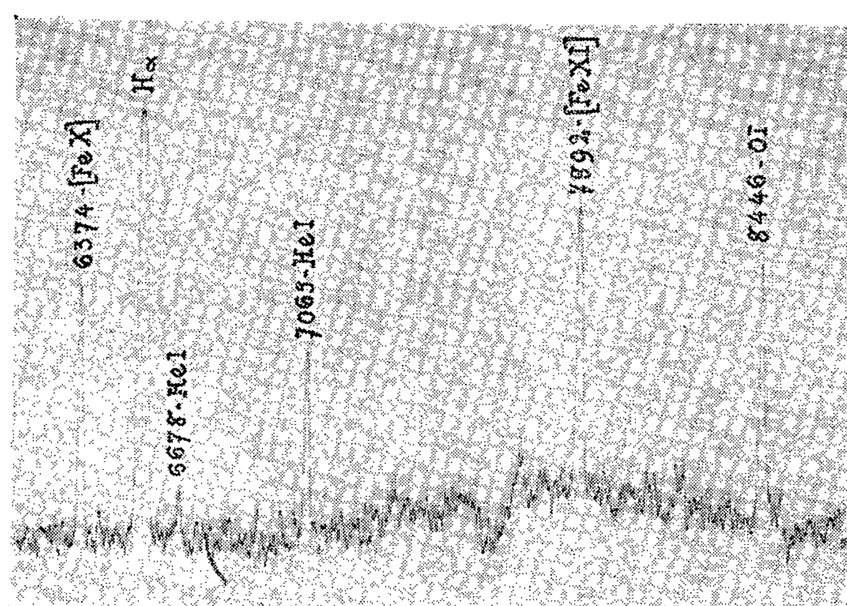


Fig. 2. — Spectre de *R. S. Ophiuchi* dans le proche infrarouge (réseau 300 traits/mm), le 17 octobre 1958.

le spectre infrarouge (à partir du 14 octobre) : la raie 7 892 y est proéminente (*fig.* 2).

[Fe XIV] 5 303 Å (I = 355 eV, E = 2,34 eV). — Encore absente le 16 août, la raie verte de la couronne est déjà très forte le 29 août et devient, dès le début de septembre, la plus intense de la région 5 100-5 800 Å (*fig.* 3).

[Ni XII] 4 231 Å (I = 318 eV, E = 2,93 eV). — Le voisinage de la forte raie Fe II 4 233 Å a rendu longtemps difficile la recherche de [Ni XII], dont la présence n'est pas certaine le 29 août. Le 3 septembre on n'observe encore qu'une seule raie, mais dont l'intensité paraît trop grande pour qu'on puisse l'attribuer uniquement à Fe II. A partir du 11 septembre enfin, les deux raies sont bien séparées et le 12 octobre 4 231 est nettement plus forte que 4 233 Å.

[AX] 5 535 Å (I = 421 eV, E = 2,24 eV). — La raie observée à 5 535 Å aussitôt après le maximum du 14 juillet appartient probablement à Fe II, et elle s'est affaiblie en même temps que les autres raies de cet ion. Mais elle se renforce beaucoup entre le 12 et le 15 août et, le 29, c'est la plus forte raie entre 5 100 et 5 800 Å (*fig.* 3). Il ne peut plus alors être question de l'attribuer à Fe II. La présence du doublet [P I] 5 532-5 540 Å (^4S—^2P) paraissant douteuse, il s'agit probablement de la raie de [AX], bien que celle-ci soit très faible dans la couronne. Cette identification, suggérée en 1933 par A. H. Joy et P. Swings (5) semblait alors confirmée par la présence, à 6 919 Å, d'une raie non observée dans la couronne, qui pourrait être attribuée à [A XI]. Nous n'avons pas retrouvé cette raie sur les clichés pris dans cette région spectrale à partir du 14 octobre, alors que la raie 5 535 est déjà affaiblie par rapport à 5 303 Å.

Toutes les raies précédentes ont été photographiées et identifiées dans le spectre de *RS Ophiuchi* en 1933 (5), à l'exception de [Fe XI] 7 892 Å, qui semble être vue pour la première fois dans un spectre stellaire.

L'apparition des raies coronales dans Nova T *Coronæ Borealis* avait été plus précoce, mais beaucoup plus fugitive (3).

(1) W. S. Adams et A. H. Joy, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 45, 1933, p. 301.

(2) A. H. Joy, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 57, 1945, p. 171.

(3) Brahde, *Circulaires du Bureau central des télégrammes astronomiques*, Copenhague, nos 1.034 et 1.036, 1946. M. Bloch, J. Dufay, Ch. Fehrenbach et Tcheng Mao Lin, *Comptes rendus*, 233, 1946, p. 196; *Ann. Astrophys.*, 9, 1946, p. 157-174.

(4) M. Bloch et J. Dufay, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 865.

(5) A. H. Joy et P. Swings, *Astrophys. J.*, 102, 1945, p. 353.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Base de la théorie cinétique et équation de Boltzmann. Cas où le fluide est soumis à un champ de forces.* Note de Mlle **Simone Marquet**, transmise par M. Georges Darmois.

Un système de n corpuscules est supposé décrit par une mesure sur son extension en phases. Dans cette Note, une équation d'évolution est établie pour cette mesure. Sous certaines conditions assez générales, cette équation est résolue et les propriétés de ses solutions sont étudiées (1).

Supposons que les connaissances relatives à un système de n corpuscules identiques permettent de le définir par un ensemble de variables numériques, $x=(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, ($x_i$ est formé par les variables relatives au corpuscule C_i), et qu'elles sont caractérisées par une mesure de Radon $\varphi(x, t)$ sur l'espace X des x. X est pourvu de la métrique usuelle $\|x\|=\sqrt{\Sigma a_j^2}$ ($a_j=$ variables numériques constituant les x_i).

1. *Équation d'évolution.* — Le système évolue sous l'action d'un champ de forces et d'interactions entre les corpuscules. Le champ est tel que, si le système est représenté au temps $t=0$ par x_0, au temps t, en l'absence de choc, le point représentatif deviendrait $x_t=m_t x_0$. L'ensemble des m_t constitue un groupe de transformations biunivoques et symétriques par rapport aux x_i. La variation de la mesure $\varphi(x, t)$ s'exprimera au moyen d'un opérateur, que nous noterons également m_t, défini par

$$\langle m_t \varphi(x), g(x)\rangle \equiv \langle \varphi(x), m_{-t} g(x)\rangle \equiv \langle \varphi(x), g(m_{-t} x)\rangle,$$

En l'absence de chocs, on aurait, au temps t,

$$\varphi(x, t)=m_{-t}\varphi(x, 0),$$

L'hypothèse essentielle est que *la réalisation des chocs est aléatoire*. Ces chocs, construits sur un modèle convenant aux corpuscules, peuvent dépendre de variables de x et d'autres variables α. x et α étant connues, la probabilité conditionnelle pour que se produise, durant un temps dt, le choc entre C_{m_1}, $C_{m_2}, \ldots, C_{m_p}$, $(m)=(m_1, m_2, \ldots, m_p)$, soit $x \to A_{(m)\alpha} x$, est supposée donnée par la théorie

$$\psi_{(m)}(x, \alpha)\, dt.$$

x seulement étant connu on suppose l'équipartition sur la variable α (supposée continue pour fixer les idées). La variation probable due aux chocs correspond à une variation $\Omega\varphi\, dt$ de la mesure, définie par

$$\langle \Omega\varphi(x, t), g(x)\rangle \equiv \langle \varphi(x, t), \Omega^* g(x)\rangle.$$

$$\Omega^* g(x) \equiv \sum_{(m)} \int [g(A_{(m)\alpha} x)-g(x)]\, \psi_{(m)}(x, \alpha)\, d\alpha.$$

à un facteur de normalisation près sans influence dans les démonstrations. En se plaçant dans un espace de mesures muni d'une topologie convenable, l'équation d'évolution sera

$$(1) \qquad \boxed{d_t m_t \varphi(x, t) = m_t \Omega \varphi(x, t).}$$

Équation invariante par rapport à l'origine des temps.

2. *Résolution de l'équation* (1). — Nous postulerons *l'existence d'une fonction continue positive, l'énergie* E(x), *invariante pour l'opérateur m_t et pour les chocs*

$$E(m_t x) = E(x); \qquad \Omega^\star E(x) = 0.$$

Les solutions seront prises dans l'espace K_E des mesures pour lesquelles 1 et E(x) sont sommables, muni de la norme

$$\|\varphi\|_E = \langle |\varphi|, (1 + E(x))\rangle.$$

K_E peut être considéré comme le dual fort de l'espace de Banach C_E des fonctions continues f, bornées en valeur absolue par un multiple de $1 + E(x)$ et muni de la topologie de la convergence uniforme de $f/1 + E(x)$. K_E est lui-même un Banach.

Nous chercherons une solution $\varphi(x, t)$ de (1) qui pour $t = 0$ prenne une valeur donnée $\varphi(x, 0)$. L'étude du problème conduit aux hypothèses suivantes :

1_a $m_t x$ est une application continue de $T \times X$ sur X (T est l'intervalle de temps considéré). t étant fixé, m_t est un automorphisme de X.

1_b $\Omega^\star g$ conserve la continuité de g et la compacité de son support.

1_c $L(x) = \sum_{(m)} \int \psi_{(m)}(x, \alpha)\, d\alpha$ est une fonction bornée sur les volumes à « énergie bornée »

$$x \in V_\rho = \{x; E(x) \leqq \rho\} \to L(x) \leqq h_\rho.$$

1_d Sur tout compact l'énergie est bornée.

La topologie de K_E sera souvent trop fine, la résolution de l'équation sera faite au sens de la topologie faible (topologie de la convergence ordinaire de $\langle \varphi(x, t), g(x)\rangle$ pour chaque $g(x)$ [2]).

m_t est alors un automorphisme de K_E conservant les normes ; mais Ω n'applique pas K_E sur lui-même, il conserve cependant l'appartenance à $K_{E\rho}$ (espace des mesures de K_E ayant leur support dans V_ρ) espace sur lequel il est opérateur borné ($\|\Omega\varphi\|_E \leqq k_\rho \|\varphi\|_E$). Si l'on considère une famille $\{\varphi(x, t)\}$ (t appartient à un segment T) de mesures dont les normes sont uniformément bornées et les supports dans un compact fixe, un calcul élémentaire montre que les familles $\{m_t \varphi(x, t)\}$ et $\{\Omega\varphi(x, t)\}$ conservent ces propriétés. De plus, si V_ρ contient les supports des $\varphi(x, t)$ il contient également ceux des $m_t \varphi(x, t)$ et $\Omega\varphi(x, t)$, et il est équivalent de dire que $m_t \varphi$, $\Omega\varphi$ ou φ est faiblement continue.

Ces propriétés permettent de résoudre (1) par la méthode d'approximation successive

$$d_t m_t \varphi_n(x, t) = m_t \Omega \varphi_{n-1}(x, t); \qquad \varphi_n(x, 0) = \varphi(x, 0); \qquad \varphi_0(x, t) = \varphi(x, 0).$$

On obtient les approximations faibles

$$m_t \varphi_n(x, t) = (1 + A_t + A_t^2 + \ldots + A_t^n)\,\varphi(x, 0),$$
$$\langle A_t \varphi(x, t), g(x) \rangle \equiv \int_0^t \langle \varphi(x, \tau), m_\tau \Omega^* m_{-\tau} g(x) \rangle \, d\tau$$

dont les supports, compacts, appartiennent aux ensembles V_ρ contenant le support compact de $\varphi(x, 0)$ et qui convergent uniformément dans K_E, pour t borné, vers une solution faible de (1)

$$m_t \varphi(x, t) = \sum_0^\infty A_t^n \varphi(x, 0).$$

3. *Propriétés des solutions.* — A toute fonction sommable, invariante pour m_t et pour les chocs, correspond une intégrale première

$$\langle m_t \varphi(x, t), g(x) \rangle = \langle \varphi(x, t), g(x) \rangle = \langle \varphi(x, 0), g(x) \rangle.$$

On trouve en particulier les conservations de la masse et de l'énergie.

Si $\varepsilon_\rho(x)$ est la fonction caractéristique de V_ρ et $\varphi(x, t)$ une solution se réduisant à $\varphi(x, 0)$ pour $t = 0$, $\varphi_\rho(x, t) = \varepsilon_\rho(x)\varphi(x, t)$ est une solution se réduisant à $\varphi_\rho(x, 0)$ pour $t = 0$. On démontre facilement que $\varphi_\rho(x, t)$ est positive en même temps que $\varphi_\rho(x, 0)$, d'où l'on déduit que *toute solution positive à l'instant initial le reste quel que soit t*. Sa norme est alors un invariant $\| \varphi(x, t) \|_E = \| \varphi(x, 0)_E \|$. Dans le cas général si l'on décompose $\varphi(x, 0)$ en différence de deux mesures positives étrangères ([3])

$$\varphi(x, 0) = \varphi'(x, 0) - \varphi''(x, 0).$$

On a

$$\varphi(x, t) = \varphi'(x, t) - \varphi''(x, t),$$

$\varphi'(x, t)$ et $\varphi''(x, t)$ sont positives mais pas nécessairement étrangères d'où

$$\| \varphi(x, t) \|_E \leqq \| \varphi(x, 0) \|_E.$$

On en déduit que $\varphi(x, t)$ est continue dans K_E par rapport à la donnée initiale $\varphi(x, 0)$ et par suite que *si la solution existe elle est unique*. D'où la propriété d'avoir son support dans V_ρ est invariante.

La formulation du problème a introduit un numérotage arbitraire des corpuscules qu'on peut effacer en supposant $\varphi(x, t)$ symétrique par rapport aux x_i. On montre facilement que cette propriété imposée à $\varphi(x, 0)$ est vérifiée pour la solution unique $\varphi(x, t)$.

([1]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1193; **244**, 1957, p. 1463. Nous conserverons la plupart des notations de ces Notes.

([2]) $g(x)$ représentera une fonction continue majorée en valeur absolue par un multiple de $1 + E(x)$.

([3]) P. R. HALMOS, *Measure theory*, N. BOURBAKI, *Intégration*.

MAGNÉTISME. — *Variation du facteur g du grenat d'yttrium dans lequel des ions* Cr^{3+} *ont été substitués à des ions* Fe^{3+}. Note (*) de MM. **ROGER VAUTIER** et **ANDRÉ-JEAN BERTEAUD**, transmise par M. Louis Néel.

Dans la bande des 3 cm, la valeur de g, extrapolée à un diamètre d'échantillon nul, augmente avec la teneur en chrome, mais d'une façon non uniforme.

Nous avons mesuré la valeur apparente g du facteur de Landé des composés de substitution du grenat d'yttrium, obtenus en remplacant une partie des ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+}. Ces composés ont été préparés par G. Villers qui a fait également l'étude de leur moment à saturation ([1]). Ces matériaux répondent à la composition moléculaire $(5-x)\,Fe_2O_3,\ x\,Cr_2O_3,\ 3\,Y_2O_3$.

Cette étude a été réalisée en cavité rectangulaire de mode TE_{102} à la fréquence de 9025 MHz.

Les échantillons mesurés étaient constitués par des sphères obtenues par la technique habituelle du polissage par jet d'air.

La valeur de g a été déduite des valeurs du champ continu appliqué H_r et de la fréquence de la cavité f_r correspondant à la résonance du matériau. Les échantillons étant sphériques, les facteurs de désaimantation disparaissent dans la relation de Kittel qui se réduit à $f_r = (\gamma/2\pi)\,H_r$. De cette relation, on déduit

$$g = \frac{4\pi m}{e}\,\frac{f_r}{H_r}.$$

Pour chaque composé de substitution, nous avons mesuré g en fonction du diamètre de l'échantillon. Les courbes obtenues ont été extrapolées à un diamètre nul.

Sur la figure 1, sont représentées les variations de g en fonction du diamètre a et du carré du diamètre a^2 de l'échantillon, pour chacun des composés.

J. O. Artman ([2]) a fait une étude de l'influence de la dimension d'un échantillon sur la valeur du champ de résonance H_r. Il a proposé pour les échantillons sphériques, une loi de variation de H_r linéaire en fonction du carré du diamètre des sphères.

La fréquence de résonance ne variant pratiquement pas au cours des mesures, on doit donc observer une loi de variation identique pour g. Les points expérimentaux de la figure 1 vérifient cette variation linéaire de g avec

le carré du diamètre (points entourés d'un cercle), mais ils vérifient aussi bien une variation linéaire en fonction du diamètre des échantillons (points entourés

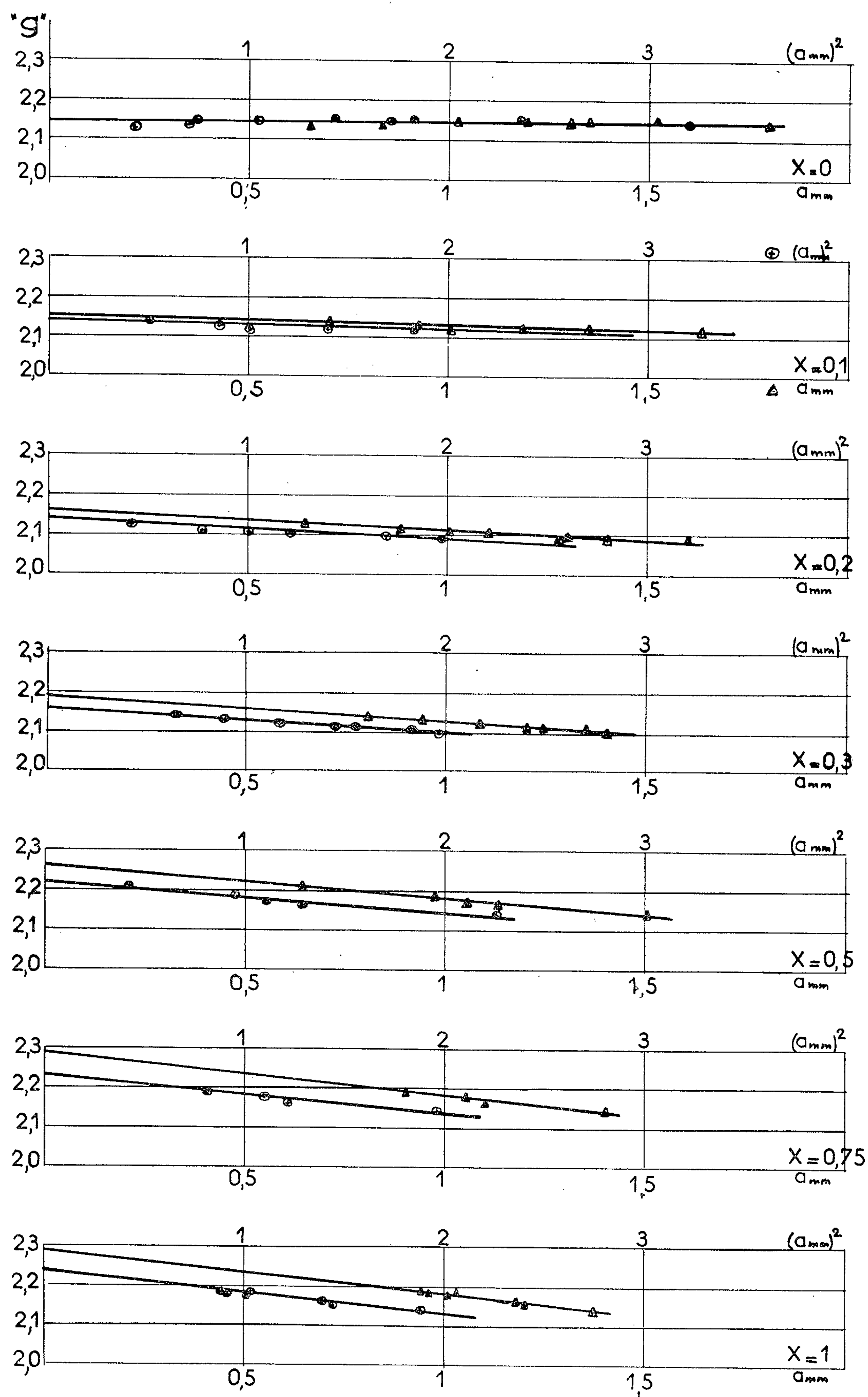


Fig. 1.

d'un triangle). Par contre, les valeurs obtenues pour g en extrapolant au diamètre nul sont différentes suivant qu'on admet l'une ou l'autre loi de

variation. Nous avons représenté, sur la figure 2, les courbes de variation de g extrapolé en fonction de x, teneur en Cr_2O_3, pour les deux lois de variation.

On observe dans les deux cas, une variation rapide du facteur g pour des teneurs en Cr_2O_3 comprises entre 0,2 et 0,75, suivie d'un palier pour les teneurs plus fortes.

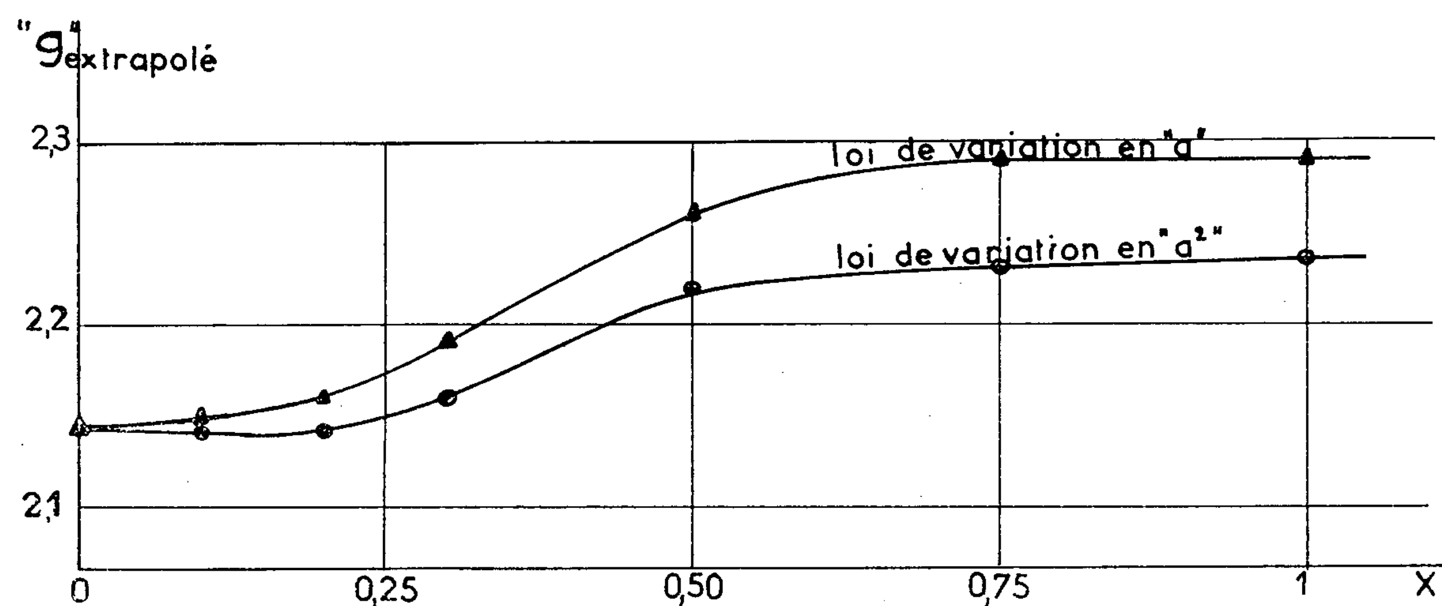


Fig. 2.

Nous reviendrons à la figure 1 pour signaler que la pente des droites $g(a)$ ou $g(a^2)$, d'abord nulle, croît rapidement avec la teneur en Cr_2O_3, ce qui, pour les valeurs de x inférieures à 0,4 correspond à l'augmentation de l'aimantation à saturation signalée par G. Villers (1).

Pour les valeurs de x supérieures à 0,4, alors que le moment à saturation diminue rapidement, la pente des droites augmente encore très légèrement. Si l'on admet la relation proposée par J. O. Artman (2), ces variations ne peuvent s'expliquer que par une augmentation importante de la constante diélectrique avec la teneur en chrome. Cette constante diélectrique n'a pu encore être mesurée.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) G. Villers, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2033.

(2) J. O. Artman, *J. Appl. Phys.*, *U. S. A.*, 28, n° 1, 1957, p. 92-98.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide de Bellevue.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation d'une impulsion électromagnétique dans un milieu doué de pertes diélectriques.* Note de M. **Maurice Cotte**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un milieu doué de pertes diélectriques doit être caractérisé par une permittivité ε qui est une fonction *analytique* complexe de la fréquence. Dans le cas le plus simple, cette fonction aura la forme prévue par la théorie de l'absor-

ption dipolaire de Debye :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + p\tau}. \tag{1}$$

Dans la formule (1), qui est capable de représenter différents mécanismes d'absorption diélectrique [1], ε_0 est la permittivité dans un champ constant, ε_∞ la permittivité dans un champ très rapidement variable, τ est le temps de relaxation du diélectrique; enfin, la variable p est liée à la pulsation ω par

$$p = j\omega, \qquad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1}.$$

Dans ces conditions, le rapport $\varepsilon''/\varepsilon'$ de la partie imaginaire à la partie réelle de ε passe par un maximum qu'on peut assimiler à l'angle de pertes technique φ.

Nous regardons le milieu comme non magnétique et désignons par μ la permittivité du vide. Dans ces conditions, une onde plane monochromatique, normale à l'axe des x, sera représentée par

$$e^{-pt - \Gamma x}, \qquad \text{avec} \quad \Gamma = p\sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{2}$$

Comme la propagation d'une onde transportant une impulsion quelconque se déduit de la propagation d'une onde qui, en $x = 0$, a la forme d'une impulsion infiniment déliée, définie par la fonction de Dirac $\delta(t)$, nous nous bornerons à étudier celle-ci.

A la distance x, l'onde correspondant à l'impulsion de Dirac est représentée par la fonction $v(x, t)$ dont la transformée de Laplace est

$$\int_0^\infty v(x, t)\, e^{-pt}\, dt = e^{-\Gamma x}. \tag{3}$$

Cette fonction $v(x, t)$ est identiquement nulle pour $0 < t < \theta$, si $\theta = x\sqrt{\varepsilon_\infty \mu}$ est le temps que met le front d'onde pour parcourir la distance x.

Pour $t > \theta$, on obtient des représentations de $v(x, t)$ en appliquant les règles du calcul symbolique. Nous poserons

$$a = \frac{\theta}{\tau}; \qquad q = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}; \qquad s = p\tau;$$
$$b = \frac{\theta(q-1)}{2\tau}; \qquad \lambda = \frac{\theta\sqrt{q}}{2(q-1)\tau} = \frac{\theta}{4\tau\varphi}.$$

Des développements

$$\Gamma x = as + b - \frac{b(q+3)}{4s} + \frac{b(q^2+2q+5)}{8s^2} + \ldots \tag{4}$$

et

$$\Gamma x = a(s+q) - \frac{a(q+1)}{2} - \frac{b(q+3)}{4(s+q)} - \frac{b(q-1)(q+5)}{8(s+q)^2} - \ldots, \tag{5}$$

on déduit pour $v(x, t)$ les développements

$$(6)\qquad v(x,t)=\frac{e^{-b}}{\tau}\left\{\tau\delta(t-\theta)+\frac{b(q+3)}{4}+\frac{b(t-\theta)}{8\tau}\left[-(q^2+2q+5)+\frac{b(q+3)^2}{4}\right]+\ldots\right\}$$

et

$$(7)\qquad v(x,t)=\frac{e^{-b-\frac{(t-\theta)q}{\tau}}}{\tau}\left\{\tau\delta(t-\theta)+\frac{b(q+3)}{4}+\frac{b(t-\theta)}{8\tau}\left[(q-1)(q+5)+\frac{b(q+3)^2}{4}\right]+\ldots\right\}.$$

Comme q est plus grand que 1, tous les termes de (7) sont positifs et $v(x, t)$ est constamment positif; mais les développements ci-dessus ne sont utilisables pour le calcul que si $(t-\theta)/\tau$ n'est pas trop grand. Le terme $e^{-b}\delta(t-\theta)$ montre l'existence d'un précurseur ([2]), reproduction fidèle du signal, se propageant avec la vitesse $u=(\varepsilon_\infty\mu)^{-1/2}$ et l'amortissement linéique assez grand $(q-1)/(2u\tau)$. L'onde $v(x, t)$ ne disparaît pas au point x après l'instant θ, et prend à nouveau en ce point des valeurs relativement importantes au voisinage de l'instant $\theta'=x\sqrt{\varepsilon_0\mu}$.

Si x n'est pas très petit, ces valeurs peuvent être précisées en évaluant par la méthode de col, l'intégrale de Bromwich-Wagner :

$$(8)\qquad \frac{1}{2\pi j}\int_{C-j\infty}^{C+j\infty} e^{pt-\Gamma x}\,dp \qquad \left(\text{où } C>-\frac{1}{\tau}\right).$$

Le col est alors au voisinage de $p=0$, et l'on obtient

$$(9)\qquad v(x,t)\simeq v_1(x,t)=\frac{1}{\theta}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}\,e^{-\lambda\left|\frac{t-\theta'}{\theta}\right|^2}.$$

On vérifie que

$$(10)\qquad \int_{-\infty}^{+\infty} v_1(x,t)\,dt\simeq 1$$

et que l'intervalle de temps pendant lequel l'exponentielle (9) prend des valeurs notables est proportionnel à

$$(11)\qquad T=\theta\lambda^{-\frac{1}{2}}=2\sqrt{\theta\tau\varphi},$$

donc à $\sqrt{x}$. Pour $\varphi=10^{-4}$, $\theta=0,5.10^{-6}$ s, $\tau=10^{-10}$, on a $T=1,4.10^{-10}$ s.

La même méthode permet d'obtenir une expression asymptotique de $v(x, t)$ pour t grand. Le col correspondant est au voisinage de $p=-(1/\tau)$, et, quoique (9) ne convienne plus, on voit que $v(x, t)$ tend rapidement vers zéro.

Les résultats ci-dessus s'appliquent immédiatement à la propagation d'une impulsion dans un câble concentrique dont le métal serait infiniment conducteur. Le calcul pour un câble réel est bien plus difficile. On sait qu'en

absence de pertes diélectriques, le signal produit par l'impulsion de Dirac subit au point x un étalement et un retard sur le front d'onde qui sont tous deux proportionnels à x^2. On peut donc prévoir que, sur un câble réel, l'effet des pertes diélectriques se manifestera surtout pour les valeurs moyennes de x. Pour x petit, cet effet est négligeable, et pour x grand, il sera masqué par l'effet de la résistivité du métal.

(1) *Cf.* R. FREYMAN, *Cahiers de Physique*, n° 67, 1956, p. 19 à 43.

(2) La notion de précurseurs dans un milieu dispersif est due à A. Sommerfeld, *Ann. Physik*, 44, 1914, p. 177. *Voir* aussi L. BRILLOUIN, *Ibid.*, p. 203, H. G. BAERWALD, *Ann. Physik*, 6, 1930, p. 295 et 7, 1930, p. 731.

OPTIQUE. — *Exaltation par l'argon de l'intensité de la résonance optique de la vapeur de mercure excitée par le spectre continu d'une lampe à hydrogène.* Note (*) de MM. **JEAN-LOUIS COJAN** et **YVES LECLUSE**, transmise par M. Jean Cabannes.

La radiation de résonance $\lambda_0 = 2537$ Å de la vapeur de mercure excitée par le rayonnement d'un arc à hydrogène, est détectée par l'emploi d'un photomultiplicateur R. C. A. IP 28; l'introduction d'argon dans la vapeur accroît l'intensité du signal de résonance.

Nous décrivons le montage expérimental qui nous a permis d'observer la résonance optique de la vapeur de mercure excitée par le spectre continu d'une lampe à hydrogène. Ce dispositif qui permet de connaître exactement le profil spectral de la source lumineuse excitatrice, conduit à des courants photoélectriques de l'ordre de 10^{-10} A.

L'arc excitateur est un arc Gallois en pyrex à fenêtre de quartz dont le remplissage a été repris pour éliminer toute trace de vapeur de mercure de sa charge d'hydrogène. Il a été ouvert, relié à un groupe de pompage n'ayant jamais contenu de mercure, vidé et étuvé sous vide poussé (5.10^{-6} mm). Le remplissage a été effectué à partir d'une ampoule d'hydrogène pur (l'Air Liquide) refroidie par de l'azote liquide. L'arc a fonctionné plusieurs heures en présence d'un piège à azote liquide; il fut ensuite scellé. Des vérifications ultérieures nous ont ensuite confirmé l'absence de vapeur de mercure dans son gaz de remplissage.

Le rayonnement issu de S est focalisé à l'intérieur d'un tube à résonance T, qui peut être relié à un groupe de pompage ou à un réservoir contenant une goutte de mercure liquide portée à une température réglable.

On forme l'image du faisceau diffusé sur la fente d'entrée d'un monochromateur ultraviolet (Jobin et Yvon « Georgie ») ouvert à $f/7$ dont la hauteur des fentes est de 10 mm. L'intensité lumineuse est mesurée par

un photomultiplicateur amélioré R. C. A. IP 28 (¹), fonctionnant à la température ambiante.

L'énergie lumineuse émise par S sous forme d'un spectre continu s'étend de 4 000 à 2 000 A environ; une très faible partie de celle-ci est seule susceptible d'exciter la résonance des atomes de mercure. La raie de résonance $\lambda_0 = 2\,537$ A, se compose en effet de cinq composantes hyperfines dont la largeur Döppler est $\Delta\lambda_D = 2$ mA ($\Delta\nu_D = 10^9$ sec^{-1}). Le rayonnement de résonance obtenu est donc noyé dans un fond continu provenant de la diffusion par les parois du tube, de la totalité du spectre d'émission de S, qui, malgré toutes les précautions prises, ne peut jamais être complètement éliminée.

La largeur des fentes du monochromateur est ajustée de manière à supprimer la plus grande partie de ce rayonnement parasite tout en conservant un signal de résonance notable.

Celui-ci est mesuré en retranchant de la valeur du courant photoélectrique obtenu lorsque le tube de résonance est rempli de vapeur de mercure, celle qu'on obtient lorsqu'il est vidé. Le signal de résonance atteint 10^{-10} A avec des fentes larges de 0,5 mm, la goutte de mercure étant à une température de 18° C (pression de vapeur, 3.10^{-3} mm). La bande passante du monochromateur est alors de 25 A.

Le signal obtenu avec ce type d'excitation est environ 10^5 fois plus petit que celui que le même montage fournit toutes choses égales d'ailleurs, en remplaçant l'arc à hydrogène par un arc à vapeur de mercure refroidi dont la longueur utile n'est que d'environ 10 mm (arc à basse pression Gallois « Otens »).

Ce signal ne subit aucune variation lorsqu'on refroidit pendant plusieurs heures les régions de S voisines des électrodes par de l'azote liquide, ce qui confirme l'absence de vapeur de mercure dans l'arc à hydrogène. L'excitation de la résonance est donc bien obtenue à partir d'un spectre continu (« broad line excitation »).

Dans ces conditions, l'introduction d'argon dans la vapeur de mercure provoque un accroissement de l'intensité de la résonance. Cet effet est dû à ce que la région utile de la vapeur, qui s'étend à partir de la face d'entrée sur une profondeur, l, égale à la longueur de l'image de la fente d'entrée du monochromateur absorbe, puis réémet, une énergie plus grande en présence d'argon. Celui-ci provoque dans la vapeur un déplacement des centres hyperfins sans importance ici, ainsi que leur élargissement (effets Lorentz); l'absorption s'accroît alors plus vite dans les régions spectrales éloignées des centres hyperfins qu'elle ne diminue dans celles qui en sont proches. Les résultats de Fuchtbauer, Joss et Kinckelaker (²), fournissent la valeur de cet élargissement Lorentz $\Delta\nu_L$ en fonction de la pression p

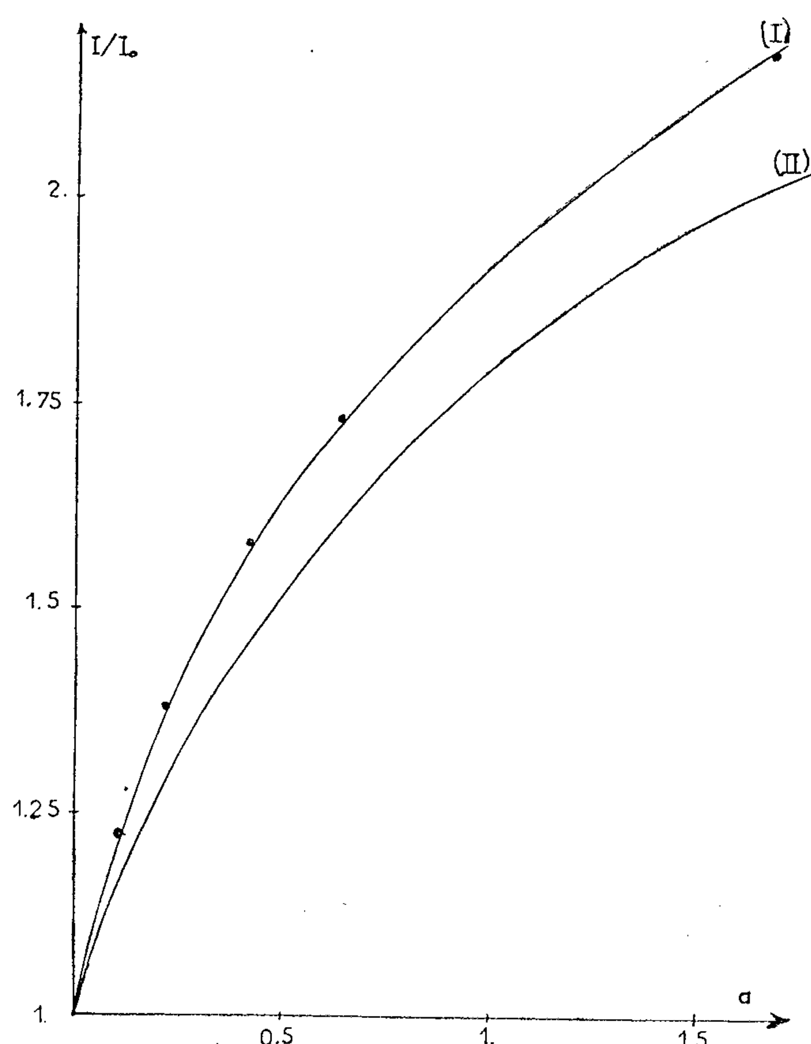
d'argon exprimée en millimètres de mercure :

$$\Delta\nu_L = 1{,}25.10^{-2} p\, \Delta\nu_D.$$

La figure 1 indique la variation de l'intensité de résonance, rapportée à sa valeur I_0 en absence d'argon, en fonction de la quantité a :

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2} = 1{,}03.10^{-2} p,$$

proportionnelle à la pression d'argon.



Variation de I/I_0 en fonction de $a = (\Delta\nu_L/\Delta\nu_D)\sqrt{\ln 2}$.
(I : courbe expérimentale; II : courbe théorique.)

On peut obtenir une évaluation approchée du résultat en évaluant l'énergie absorbée par l'épaisseur utile, l, de la vapeur, dans un faisceau parallèle, de spectre continu et de direction normale à la face d'entrée du tube T; l'intensité du rayonnement de résonance réémis par la vapeur est donnée par

$$I(a) = \int_0^l (1 - e^{-k(\nu) l})\, d\nu$$

ou

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2}, \qquad \omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}$$

et

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\, \frac{\lambda_0^2}{8\pi}\, \frac{g_2}{g_1}\, \frac{N}{\tau};$$

g_1, g_2, poids statistiques des niveaux de départ et d'arrivée de la raie;
N, nombre d'atomes de mercure par centimètre cube de la vapeur;
τ, durée de vie du niveau excité ($1.1.10^{-7}$ s).

Ce calcul approché (il néglige les effets d'inclinaison des faisceaux et d'emprisonnement de la radiation de résonance) a été conduit numériquement en assimilant la raie de résonance à un ensemble de cinq composantes hyperfines d'égales intensités. Il a été effectué en complétant les résultats de S. S. Penner et R. W. Kavanagh [3] par l'évaluation de valeurs intermédiaires. Le résultat est représenté sur la figure 1; on voit qu'il y a un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux qui ont été ainsi calculés d'une manière approchée.

(*) Séance du 20 octobre 1958.
(1) Mme G. Laroze et J. L. Cojan, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 995.
(2) Fuchtbauer, Joss et Dinkelacker, *Ann. Phys.*, 71, 1923, p. 204.
(3) S. S. Penner et R. W. Kavanagh, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1952, p. 385.

OPTIQUE. — *Méthode par réflexion pour la détermination des constantes optiques dans l'infrarouge de solides très absorbants.* Note (*) de Mme **Josette Vincent-Geisse**, Mlle **Mireille Queyrel** et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous proposons une méthode pour la détermination des constantes optiques d'un corps absorbant dans l'infrarouge. Elle est fondée sur la mesure du facteur de réflexion, sous incidence normale, successivement de la substance seule puis recouverte d'une couche mince d'un diélectrique. Application à la calcite et au quartz.

Introduction. — L'étude du spectre de réflexion d'une substance fournit des renseignements sur ses propriétés absorbantes et réfringentes. Le facteur de réflexion R sous incidence normale s'écrit, en effet, en fonction de l'indice de réfraction n et de l'indice d'absorption $\varkappa$:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2}.$$

L'indice de réfraction complexe se définit par l'expression $N = n - j\varkappa$.

Dans le cas d'un corps absorbant, pour lequel $\varkappa$ n'est pas nul, la connaissance du facteur de réflexion, pour chaque longueur d'onde, ne suffit pas à déterminer n et $\varkappa$. Il faut y ajouter, soit des hypothèses sur les variations simultanées de n et $\varkappa$, qui ne sont pas indépendantes, soit la mesure d'une autre grandeur liée à n et $\varkappa$. Ces deux procédés ont été utilisés par différents auteurs. Si l'on désire une précision suffisante avec une méthode expérimentale simple, les calculs numériques s'avèrent laborieux.

Nous proposons une nouvelle méthode de mesure de n et $\varkappa$, fondée sur la détermination du facteur de réflexion, sous incidence normale, d'une part de l'échantillon étudié, d'autre part du même échantillon recouvert par évaporation d'une couche mince d'un corps connu. Le montage expérimental est ainsi

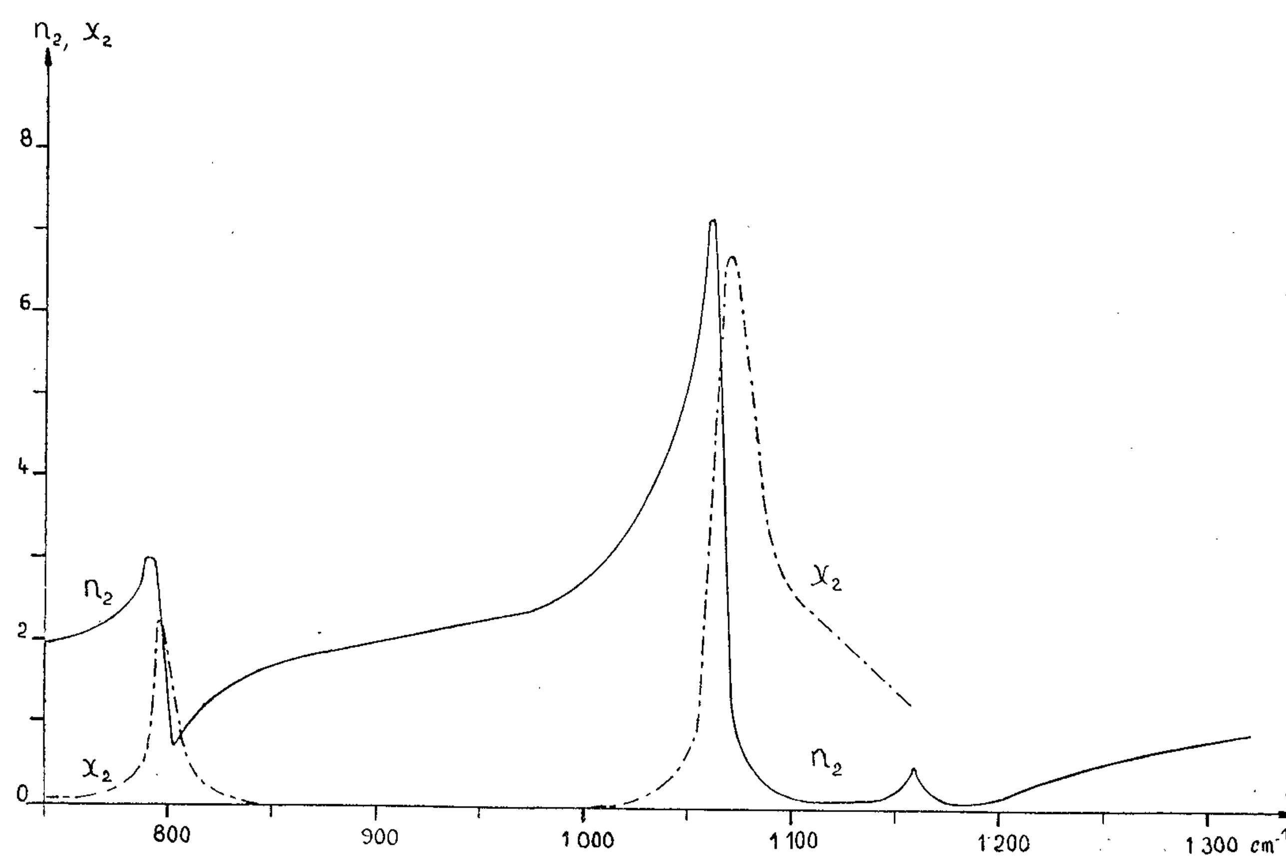


Fig. 1.

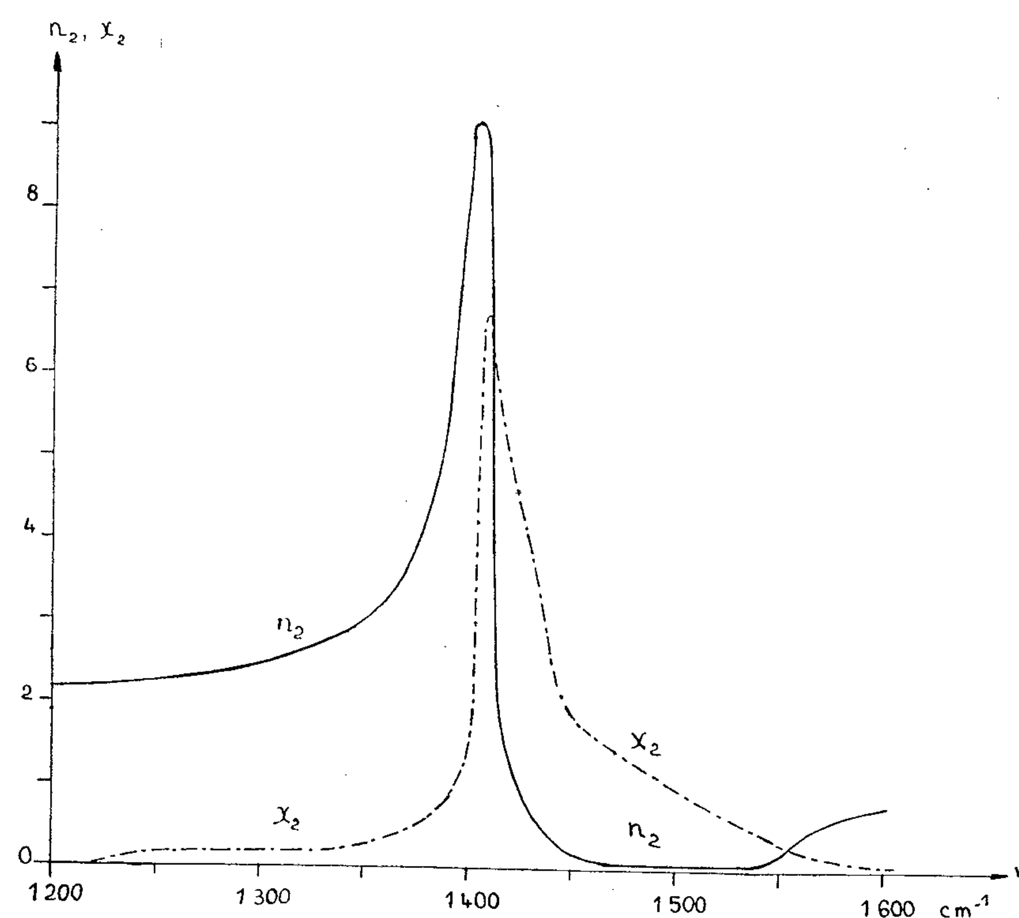


Fig. 2.

très simple et les calculs numériques peuvent être partiellement remplacés par une construction graphique élémentaire.

Technique expérimentale. — Nous avons utilisé un spectrographe Perkin Elmer 112 (à double passage et prisme de sel gemme) avec un appareil déjà décrit antérieurement (¹) pour la détermination de la réflexion.

On mesure d'abord le facteur de réflexion R' sur une surface plane bien polie de la substance étudiée. On dépose ensuite sur cette surface, par évaporation dans le vide, une couche mince d'un diélectrique, dont les propriétés optiques dans l'infrarouge sont connues. Nous avons utilisé ainsi le germanium, d'indice $n_1 = 4$, puis le pentaséléniure d'arsenic ([1]), d'indice $n_1 = 2{,}57$, transparent de 1 à 18 μ. Un dépôt identique, fait en même temps sur une lame de sel gemme, sert à déterminer l'épaisseur d_1 de la couche d'après les franges d'interférence observées dans l'infrarouge. On mesure alors le nouveau facteur de réflexion R.

Calcul des indices de réfraction et d'absorption. — Soit un solide absorbant d'indice complexe $N_2 = n_2 - j\varkappa_2$. On dépose sur une surface plane bien polie de ce corps une couche mince d'un diélectrique transparent, d'épaisseur d_1 et d'indice $N_1 = n_1$, le rapport complexe $\mathcal{R}$ de l'amplitude réfléchie à l'amplitude incidente s'écrit

$$(1)\qquad \mathcal{R} = \frac{r_1 + r_2 e^{-2jp}}{1 + r_1 r_2 e^{-2jp}} \quad \text{avec} \quad r_1 = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1}, \qquad r_2 = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2},$$
$$2p = \frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda}.$$

En l'absence de couche mince le rapport devient

$$(2)\qquad \mathcal{R}' = \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}.$$

Les facteurs de réflexion correspondants sont donnés par les expressions $R = \mathcal{R}\mathcal{R}^\star$ et $R' = \mathcal{R}'\mathcal{R}'^\star$.

Le calcul algébrique de n_2 et $\varkappa_2$ à partir des grandeurs mesurées R et R' conduit à une équation du 8e degré, mais l'examen direct des relations (1) et (2) en quantités complexes nous a conduits à une construction graphique simple inspirée de la méthode de Cotton et que nous exposerons dans un autre recueil. Dans la construction graphique, des simplifications s'introduisent, dues au fait que l'indice n_1 est à peu près constant dans tout le domaine de longueur d'onde utilisé.

Résultats. — La méthode précédente a été appliquée au quartz et à la calcite dans les régions d'absorption comprises entre 1 000 et 1 700 cm^{-1}. Les figures 1 et 2 donnent les valeurs de n_2 et $\varkappa_2$ pour ces deux corps ; elles peuvent être comparées à celles de Haas pour la calcite et de Simon pour le quartz ; les résultats sont sensiblement les mêmes, aux erreurs d'expérience près.

En conclusion, notre méthode nous paraît présenter un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, elle n'exige qu'un dispositif expérimental simple ; de plus, tout en évitant des hypothèses sur les variations simultanées de n et $\varkappa$, elle conduit à une construction graphique facile et à des calculs élémentaires.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) G. Dewulf et F. Gans, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1857.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure d'amidoximes.*
Note (*) de M. **Dušan Prevoršek**, présentée par M. Gustave Ribaud.

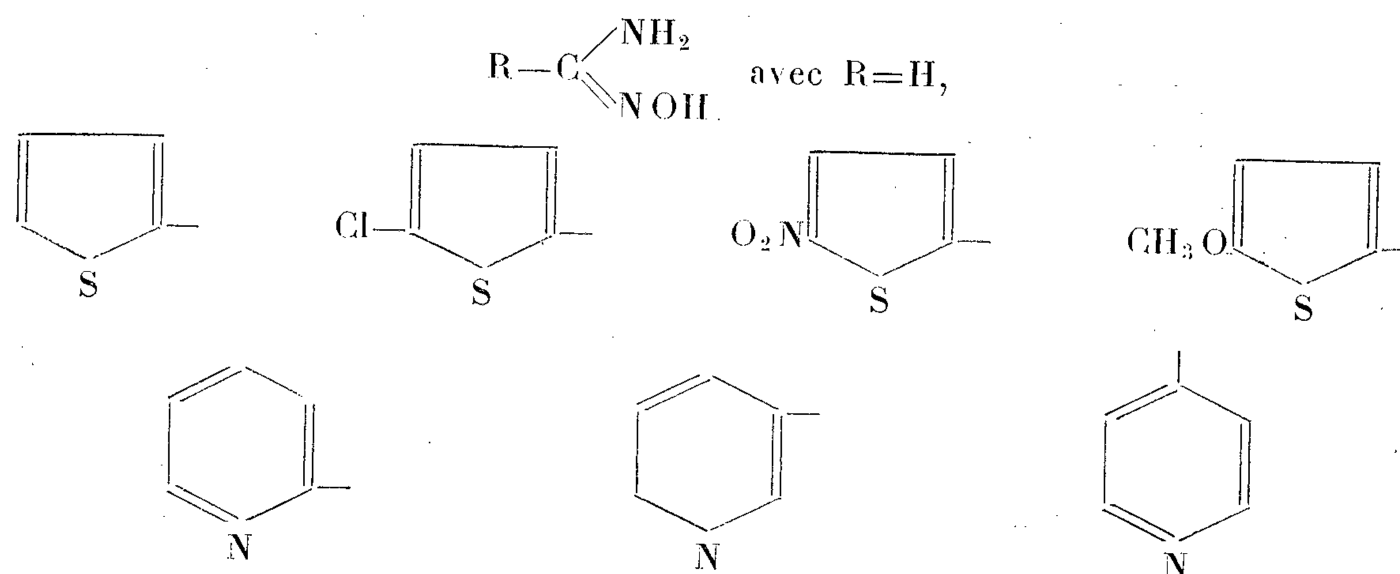
Nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouges d'une série d'amidoximes et de leurs homologues deutérés à l'état solide et en solution, ce qui nous a permis d'obtenir des renseignements sur la structure de ces composés.

Les amidoximes qu'on peut dériver, soit des amides d'acides carboxyliques, soit des amidines, se laissent représenter par les formules (I) et (II) entre lesquelles les méthodes chimiques ne permettent guère de choisir :



Récemment, sans avoir réussi à établir la structure de la formamidoxime, J. Barrans et coll. concluent, pour une série d'amidoximes, qu'elles existent sous la forme (I) ([1]).

Nous avons enregistré, avec deux appareils Perkin-Elmer, modèle 21, à prismes de NaCl et CaF_2, les spectres infrarouges d'amidoximes de formule générale (ainsi que les dérivés correspondants avec ND_2, ou ND et OD) :



Les spectres de toutes les amidoximes examinées ayant les mêmes traits caractéristiques, nous ne discuterons ici que le spectre du représentant le plus simple : la formamidoxime ([2]). La position des atomes lourds et du groupement OH étant la même pour les deux structures possibles, c'est seulement dans les fréquences des bandes dues à des vibrations NH qu'on peut chercher des arguments en faveur de l'une ou de l'autre forme.

1. *Vibrations de valence.* — Pour la formamidoxime (solution dans le chloroforme), nous avons trouvé, dans la région de 3 μ, trois bandes à 3 570, 3 539 et 3 425 cm^{-1}. La bande à 3 570 cm^{-1} appartient sans doute

à la vibration ν (O—H) libre, et elle se marque très peu, à cause de la faible concentration de la forme monomère dans les conditions d'observations (longueur de la cuve = 10 cm⁻¹. concentration = 0,0003 M/l).

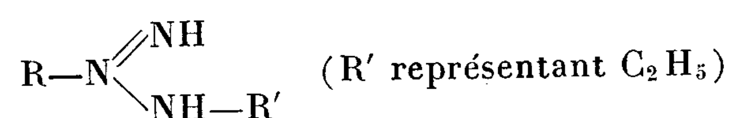
Les bandes 3 539 et 3 425 cm^{-1} se présentent en faveur de la présence d'un groupement NH_2 et représentent ses vibrations symétrique et antisymétrique, telles qu'on les observe chez les amines, les amines et les hydrazides des acides carboxyliques.

Le fait que, pour la formaminoxime, la relation empirique entre les fréquences de vibration symétrique et antisymétrique de NH_2 :

$$\nu_s = 345,5 + 0,895\,\nu_a$$

ne se trouve pas suivie, constitue un argument en faveur de la forme (I *a*). En effet, il en est ainsi, suivant Bellamy, si les deux vibrateurs NH ne se présentent pas comme équivalents, ce qui arrive par exemple dans le cas d'un pont d'hydrogène. La relation précédente serait suivie, si celui-ci n'existait pas, comme nous l'avons trouvé pour des amidines N-phénylmonosubstituées, qui présentent la même forme tautomère, mais sans possibilité de formation d'un pont d'hydrogène.

La forme (II), à l'exception du groupement =NH, ressemble aux acides hydroxamiques, pour lesquels nous avons trouvé la vibration de valence NH vers 3 436 cm^{-1} (position analogue pour d'autres amides monosubstitués simples et amidines NN'-disubstituées). La bande observée vers 3 425 cm^{-1} pour la formaminoxime pourrait s'accorder avec la forme (II). Mais celle-ci se trouve à exclure, car il n'existe aucune bande vers 3 360 cm^{-1} dans le spectre de la formaminoxime. En effet, la vibration de valence NH du groupement =NH, qui varie peu dans les imonoéthers, se place d'après nos mesures vers 3 360 cm^{-1} avec le phényliminocarbamate de méthyle et avec les amidines N-monosubstituées; ces dernières existant sous la forme :



2. *Vibrations de déformation.* — Dans la région de 6 μ on trouve, pour la formaminoxime à l'état solide, une bande d'une intensité moyenne vers 1600 cm^{-1}, se déplaçant en solution à 1570 cm^{-1}; elle disparaît dans le spectre de l'homologue deutéré. La position de cette bande se montre en accord avec les résultats obtenus pour la bande δ(N—H_2) des amides et des amines primaires, bien que, dans ce dernier cas, la fréquence varie dans un intervalle assez étendu et dépend de l'hybridation de l'atome d'azote. Son intensité reste d'ailleurs plus forte que celle de la bande δ(N—H) des acides hydroxamiques.

Il reste beaucoup plus difficile de savoir s'il existe réellement des grou-

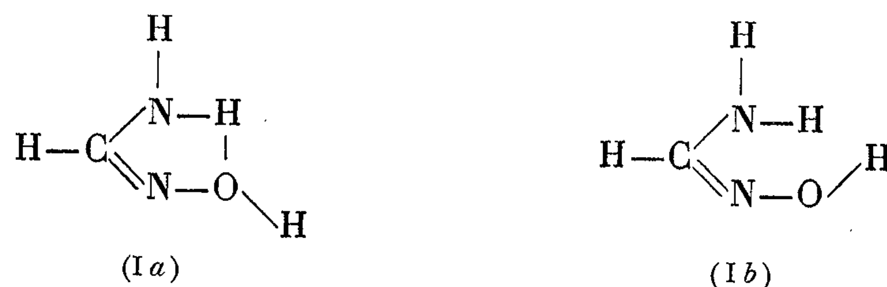
pements =N=H et NH de la forme (II). Dans le premier cas, avec la forme imine, la bande correspondante reste extrêmement faible et difficile à découvrir. Pour la deuxième, le groupement —NHR donne très souvent naissance à un fort couplage entre les vibrations δ(N—H) et ν(C—N) dans les amines secondaires, suivant Frazer et coll., les hydrazides d'acides carboxyliques, les amidines NN′-disubstituées, suivant nos propres mesures. On observe ainsi un fort déplacement de la bande, qui revient vers 1570 cm^{-1} en gardant une faible intensité et une sensibilité à l'échange isotopique ND, comme nous l'avons montré avec D. Hadži, avec le découplage qui se produit pour une série d'acides hydroxamiques. Dans ce cas seulement, la bande observée pour la formaminoxime pourrait s'attribuer approximativement à une vibration δ (N—H).

En résumé, *à l'état solide ou en solution, la formamidoxime existe, d'une manière prépondérante, sous la forme* (I). *On peut étendre la même conclusion à une série très variée d'amidoximes qui présentent des caractéristiques spectrales analogues à celles de la formamidoxime.*

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) J. Barrans, R. Mathis-Noël et F. Mathis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 419.

(2) Au cours de notre travail W. J. Orville Thomas et A. E. Parsons (3) ont publié une étude spectroscopique très complète de ce composé, et ils lui attribuent l'une des structures suivantes :



A cause des raisons stériques ils donnent finalement la priorité à la forme (I*a*) (3). La comparaison des spectres d'amidoximes avec ceux d'autres amides N-monosubstituées nous a permis d'appuyer leurs conclusions avec d'autres arguments.

(3) W. J. Orville-Thomas et A. E. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 54, n° 4, 1958, p. 460.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Émission de particules chargées rapides dans les réactions entre les protons de* 1 GeV *et les noyaux légers.* Note (*) de MM. **Georges Philbert** et **Léopold Vigneron**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les répartitions angulaires et énergétiques des protons rapides sont semblables dans les deux types d'interaction avec les noyaux légers précédemment mis en évidence. D'autre part l'émission de pions chargés serait considérablement réduite par rapport à l'émission dans les interactions nucléon-nucléon.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué que les interactions entre les protons de 1 GeV et les noyaux légers pouvaient être classées en deux catégories, dites L_1 et L_2, dont les caractéristiques sont :

1° pour L_1 : émission d'au moins une particule « lente »; le facteur, d'anisotropie dans l'émission des particules d'énergie inférieure à 30 MeV est égal à $1,8_5$;

2° pour L_2 : pas d'émission de particule lente; le facteur d'anisotropie dans l'émission des particules d'énergie inférieure à 30 MeV est égal à 1,4.

Nous étudions ici, pour les interactions L_1 et L_2, les propriétés de l'émission des particules rapides; nous considérons : *a*. les particules de densités de grains k comprises entre $6\,k_0$ et $1,4\,k_0$ (k_0 est la densité de grains d'une particule au minimum d'ionisation); ces particules sont des protons d'énergie comprise entre 30 et 450 MeV (nous négligeons la contamination due aux pions non reconnus et aux deutons); *b*. les particules de gerbe ($k < 1,4\,k_0$), pions et protons d'énergies supérieures respectivement à 70 et 450 MeV. Dans la deuxième partie de la Note, nous examinons la probabilité d'émission de pions chargés.

1. Émission des particules rapides. — *a. Protons d'énergie comprise entre* 30 *et* 450 MeV. — La figure 1 correspond aux interactions de type L_1. Chaque point de la figure est relatif à un proton rapide. Il existe une certaine corrélation entre l'angle d'émission (abscisse) et l'énergie (ordonnée). Une courbe moyenne de corrélation a été tracée. De la répartition des points peuvent d'autre part se déduire les histogrammes de répartitions énergétique (portés sur les figures) et angulaire. La figure 2, analogue à la figure 1 correspond aux interactions de type L_2. La comparaison des figures 1 et 2 ne fait pas apparaître de différence sensible entre les interactions L_1 et L_2.

Une étude analogue pour les protons émis dans les interactions H (interactions avec un noyau lourd telles que le nombre de particules chargées émises soit compris entre 3 et 8) conduit à des résultats semblables à ceux obtenus pour les interactions L_1 et L_2.

b. Émission des pions d'énergie supérieure à 70 MeV *et des protons d'énergie supérieure à* 450 MeV. — Les distributions angulaires des particules donnant des traces de gerbe au minimum ($k < 1,15\,g_0$) et des traces de gerbe ($1,15\,k_0 < k < 1,4\,k_0$) ont été déterminées pour les interactions L_1 et L_2 (*fig.* 3 et 4). Il n'y a pas de différence significative entre les deux types d'interaction, mais la très faible précision statistique (due à la rareté de l'émission des particules de gerbe) ne permet pas de conclure définitivement.

c. Discussion des résultats. — Les deux types d'interaction L_1 et L_2 ne se distinguent pas sensiblement l'un de l'autre quant à l'émission des particules rapides. Il est possible de prendre deux types d'explication en considération pour expliquer les différences que nous avons précédemment observées [1] dans la répartition des traces noires.

1° Les interactions L_2 seraient celles où l'émission et l'absorption des pions joueraient un rôle plus important; l'émission de protons de cascade plus

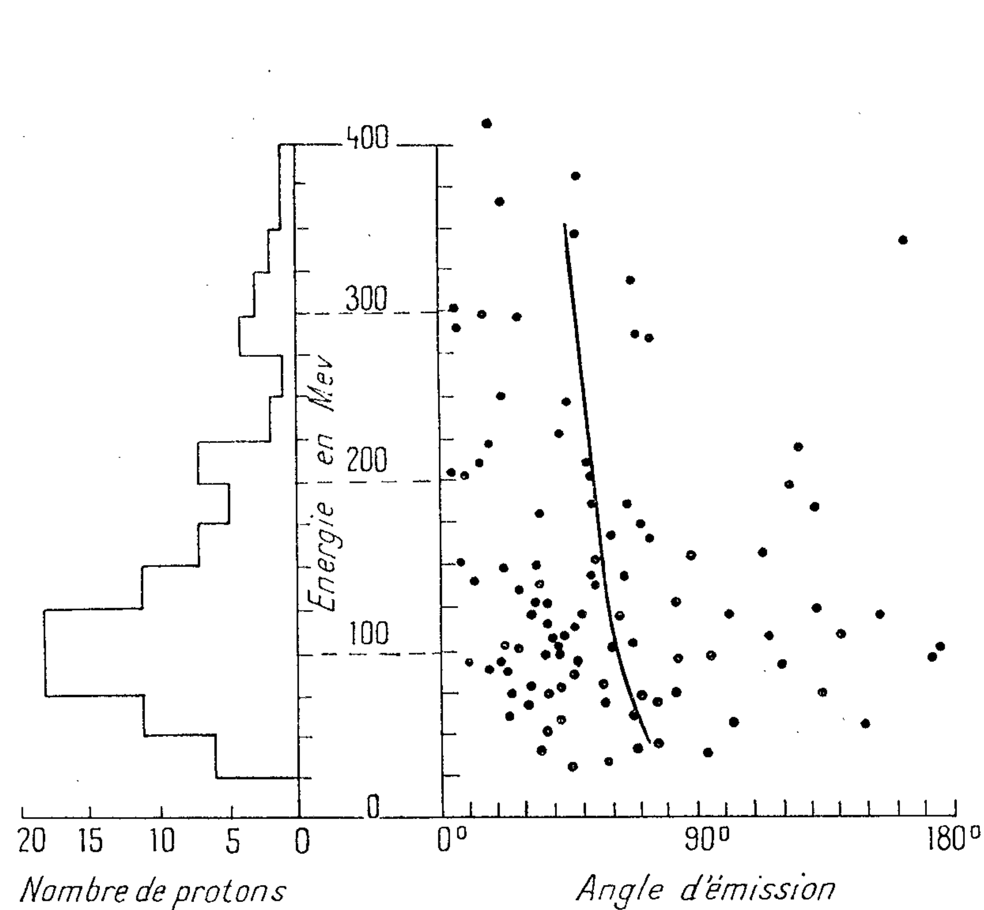


Fig. 1.

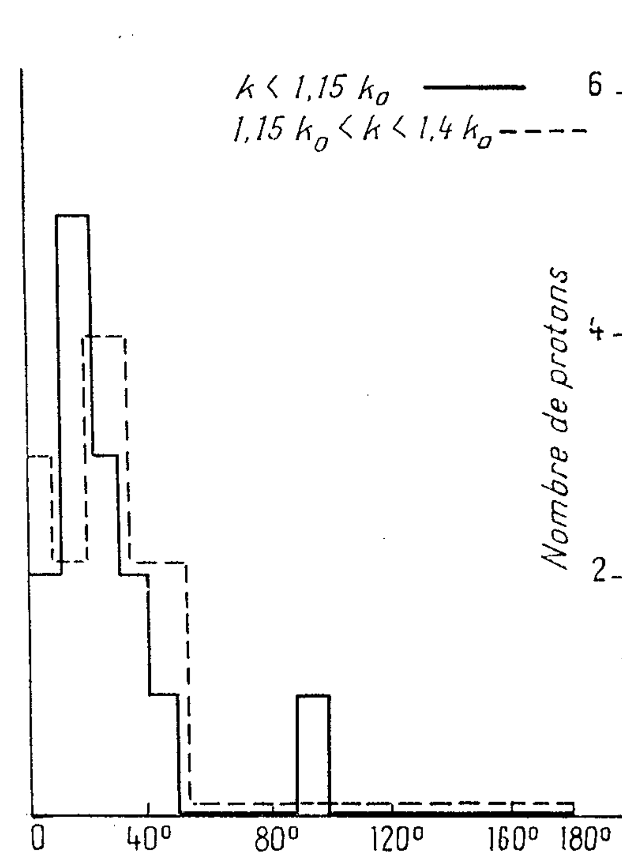


Fig. 3.

Fig. 1. — Interactions L_1. Traces grises.
Fig. 3. — Interactions L_1. Traces de gerbe.

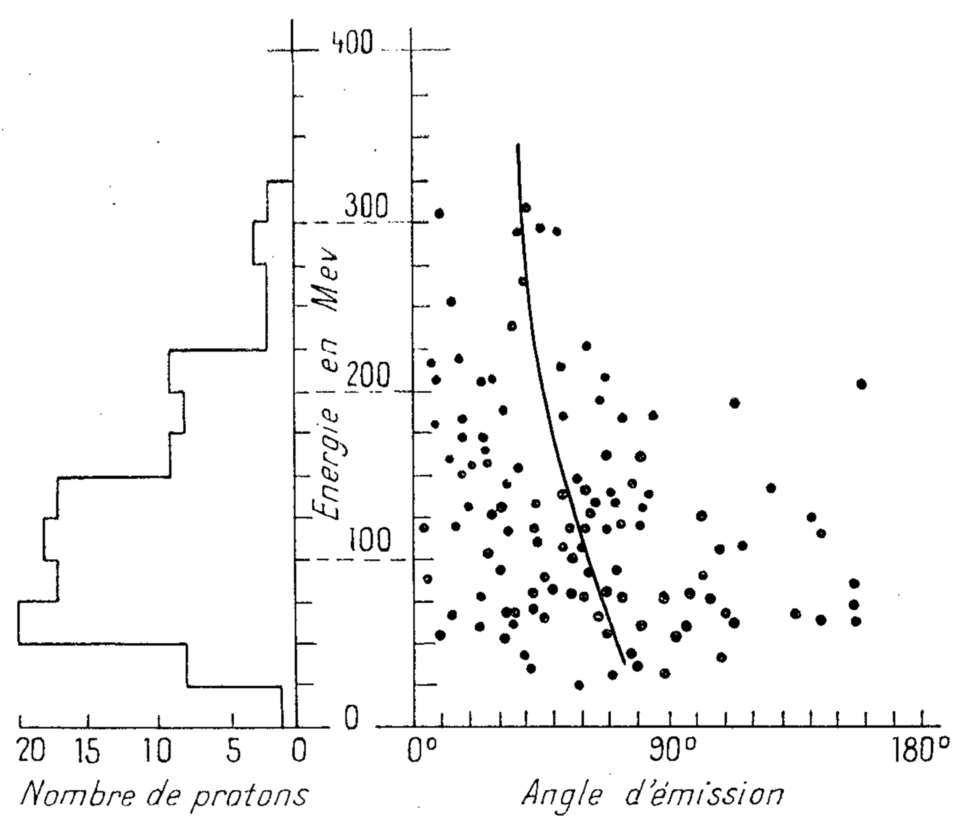


Fig. 2.

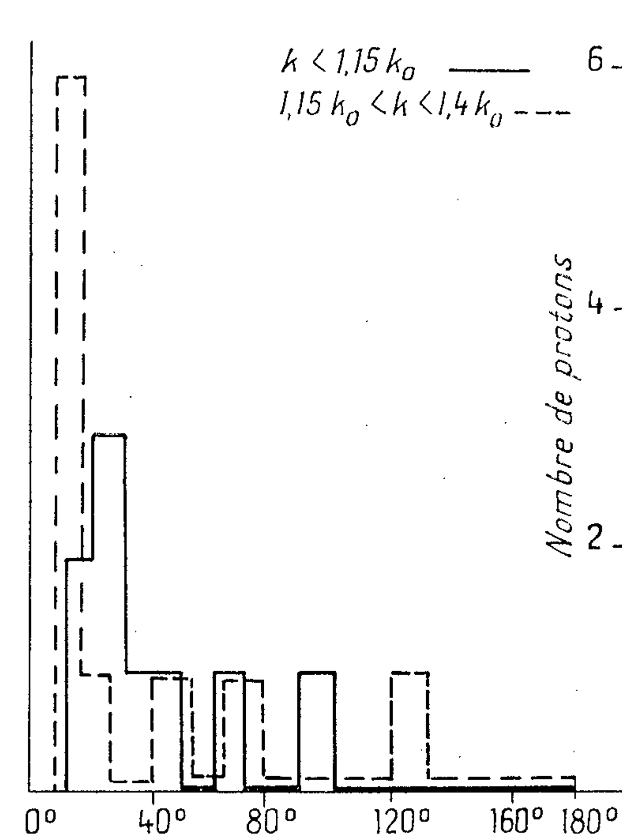


Fig. 4.

Fig. 2. — Interactions L_2. Traces grises.
Fig. 4. — Interactions L_2. Traces de gerbe.

nombreux expliquerait les énergies d'excitation plus élevées du noyau résiduel, donc une prépondérance plus grande des particules « d'évaporation » parmi les particules lentes et par suite l'isotropie plus grande des particules lentes.

2° Les interactions L_1 feraient intervenir un processus d'interaction entre le proton incident et des groupements nucléaires (sous-structures mises en évidence par Cüer à des énergies plus basses). D'ailleurs une certaine proportion des interactions (mais très faible) [2] est certainement due à une collision unique proton-groupement; pour les autres des collisions ultérieures se produiraient. Les énergies dans de tels processus seraient faibles; quant à la question de l'isotropie des traces noires elle devrait faire l'objet d'une étude plus complète.

Les deux raisons invoquées jouent peut-être l'une et l'autre. On peut observer d'ailleurs que l'interaction proton incident-groupement nucléaire serait entièrement élastique.

2. Probabilité de l'émission des pions chargés. — Notre technique n'autorise pas une détermination expérimentale directe du nombre moyen de pions chargés émis par interaction. Une conclusion intéressante est cependant possible.

Nous appelons [1] $n_{s'} = n_{s,m} + n_s$ le nombre total de particules de gerbe $(k < 1,4k_0)$, n_π le nombre de pions chargés émis, $n_{\pi l}$ celui des pions lents $(E < 70\,\text{MeV})$, n_{pr} celui des protons rapides (protons de gerbe d'énergies $E > 450\,\text{MeV}$). Les nombres sont liés par la relation évidente $n_\pi = n_{s'} - (n_{pr} - n_{\pi l})$.

Considérons le cas des interactions avec les noyaux légers; nous pouvons remarquer que l'émission de pions lents est *a priori* moins probable et celle des protons rapides plus probable que dans les interactions avec les noyaux lourds : la cascade éventuelle étant plus courte, les particules émises sont en moyenne d'énergie plus élevée. Le terme $(n_{pr} - n_{\pi l})$ ne peut donc qu'être inférieur à celui observé dans les interactions avec les noyaux lourds. Or nous obtenons $n_{s'} = 0,25 \pm 0,04$ pour les interactions L_1 et L_2 réunies, et $0,26 \pm 0,05$ pour les interactions H. Nous en concluons que n_π pour les noyaux légers est au plus égal à n_π pour les noyaux lourds. Pour ceux-ci Lock et al. [3] donnent $n_\pi = 0,18$. Il est bien connu que dans l'interaction proton-nucléon libre n_π a une valeur plus importante : $n_\pi = 0,35$ (moyenne des valeurs pour le proton et le neutron libres). L'émission mésique serait donc considérablement réduite dans les noyaux complexes, quel que soit leur nombre de masse.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) G. Philbert et L. Vigneron, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 290.

(2) G. Philbert, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 75.

(3) Lock, March et Mc Keague, *Proc. Roy. Soc.*, 231 A, 1955, p. 368.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, Physique et Chimie nucléaires, Collège de France.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Solutions très diluées. Modèle de molécule dissociée.* Note (*) de M. **Florent Heitz**, transmise par M. Eugène Darmois.

Soit un électrolyte fort 1—1 en solution à température et pression constantes.

— Le système complexe formé par l'ensemble des ions soumis aux influences des molécules du solvant et de toutes les charges électriques présentes peut être remplacé, pour le calcul, par un système équivalent plus simple.

Dans ce système chaque molécule dite dissociée est constituée par l'ensemble de deux ions de signes opposés et se comporte en première approximation comme une molécule non chargée d'une solution idéale alors que les ions formant cette molécule dissociée sont soumis aux mêmes effets électriques que ceux qu'ils auraient subis dans une solution réelle.

— Le modèle proposé de molécule dissociée s'introduit du fait que dans une solution d'électrolyte fort il existe à tout instant au voisinage de chaque ion au moins un ion de signe contraire qui en est le plus rapproché. En considérant successivement de tels intervalles de temps, tout se passe comme si au voisinage de chaque ion il y avait toujours un ion de signe opposé. A chaque instant cet ion est différent, mais comme il est impossible de repérer un ion individuel tout se passe comme si, en moyenne dans le temps, les ions se trouvaient par paires. Chaque paire d'ions constitue une molécule dissociée.

— D'autre part, chaque ion en solution est toujours sous forme plus ou moins hydratée. Il se trouve entouré par des molécules du solvant qui sont soumises au champ de chaque ion.

Tout anion A^- possède un électron de valence périphérique provenant du cation M^+ qui formait avec A^- une molécule MA de l'électrolyte en solution.

La présence des molécules d'hydratation du solvant va modifier la trajectoire de cet électron.

— Par hypothèse, et c'est la seule qui soit nécessaire, il est admis que l'électron de valence ne décrit plus sa trajectoire dans le vide mais que, par suite du phénomène d'hydratation, cette trajectoire est décrite dans un milieu de constante diélectrique macroscopique D : celle de la solution. Autrement dit si r_j était le rayon moyen de la trajectoire de l'électron de valence dans le vide, lorsque l'électrolyte est en solution, le rayon moyen de la trajectoire de l'électron de valence est

$$r_i = D\, r_j.$$

Ceci étant admis aussi bien pour les ions isolés que pour les paires d'ions instantanées envisagées plus haut.

— Dans les cas usuels, même pour des solutions très diluées d'électrolytes, la valeur de r_i est si grande au point de vue moléculaire, par suite de la valeur élevée de D, que la trajectoire de l'électron de valence peut être assimilée en première approximation à une ellipse de foyers A^- et M^+, car en première approximation, comme pour tout électron appartenant à un atome A, sa trajectoire sera, d'après la théorie de Bohr, une ellipse de foyer A. Pour que le système reste en équilibre électrique, il faut, de plus que, au voisinage de l'ion M^+, l'électron de valence en tant que charge

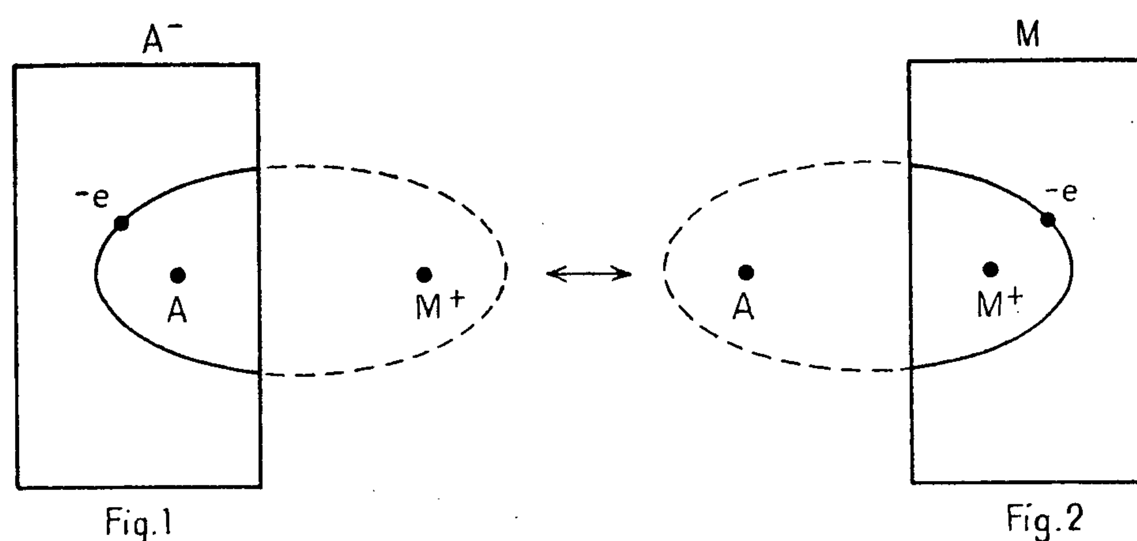


Fig. 1 Fig. 2

négative, décrive à chaque instant un arc d'ellipse de foyer M^+. En moyenne dans le temps tout se passe, pour une molécule dissociée, comme si la charge électrique de l'ion M^+ se trouvait au deuxième foyer de l'ellipse admettant A pour l'un des foyers. La molécule dite dissociée sera alors considérée comme résonnant entre deux états mésomères d'importance inégale d'ailleurs.

Si l'électron de valence est au voisinage de A (*fig.* 1), il constitue avec celui-ci, l'ion A^-, qui, avec l'ion M^+, représente la molécule dissociée sous forme ionique. Lorsque l'électron de valence est au voisinage de M^+ (*fig.* 2) il peut être considéré formant avec l'ion M^+ un atome M qui constitue avec l'atome A une forme covalente de la molécule dissociée.

Cette forme n'étant qu'une autre manière de considérer les deux ions M^+ et A^- puisque l'électron de valence même au voisinage de M^+ décrit encore une ellipse de foyer A, c'est-à-dire peut être considéré comme appartenant à l'ion A^-. Lorsque la solution est très diluée, le rayon moyen r_i de l'électron de valence aura pour valeur Dr_j et les molécules dissociées aussi bien que les ions seront si éloignées les unes des autres que le système (sous l'une ou l'autre forme) pourra être assimilé à une solution idéale, où les particules sont supposées sans actions électrostatiques appréciables les unes sur les autres.

Le système formé par la solution idéale ne renfermant que des molécules dissociées est équivalent au système formé par l'ensemble des ions de l'électrolyte. La seule hypothèse introduite peut se vérifier par ses conséquences.

Comme application du modèle de molécule dissociée proposée on peut calculer les solubilités théoriques des électrolytes peu solubles. En effet, puisque les molécules dissociées se comportent comme les molécules d'une solution idéale, il est possible d'admettre, qu'en moyenne, les actions mécaniques exercées par les molécules du solvant s'annulent et que les molécules dissociées en solution sont assimilables à des molécules gazeuses. La limite de solubilité est atteinte quand le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur du rayon de la molécule. D'après les nombres quantiques on peut calculer en première approximation les valeurs de r_i et d'après la constante diélectrique du solvant (celle de la solution en est peu différente puisque l'électrolyte est peu soluble) il est possible de calculer r_j, donc la solubilité de l'électrolyte.

(*) Séance du 4 août 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les combinaisons d'addition du sulfate de sodium et du gaz chlorhydrique*. Note de MM. **Pierre Silber** et **Christian Avinens**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le gaz chlorhydrique sec se combine au sulfate de sodium anhydre. Deux phases solides nouvelles sont mises en évidence : une chlorhydrine de formule SO_4Na_2, ClH et une solution solide de composition limite stœchiométrique SO_4Na_2, 1/2 ClH.

Contrairement à ce qu'on admettait depuis les travaux d'Ephraïm [1], le sulfate de sodium anhydre fixe du gaz chlorhydrique sec. La réaction se produit dans un domaine restreint au voisinage de la température ordinaire. A 0° C, le phénomène s'apprécie à peine par pesée. A — 20° C le système semble inerte. Au-dessus de 50° C la réaction est réversible. Notons qu'à l'opposé de ses contemporains, Colson [2] avait admis une réaction entre le sulfate de sodium et le gaz chlorhydrique à température ambiante. Colson avait même soupçonné l'existence de composés d'addition, sans toutefois réussir à la prouver en raison des difficultés rencontrées lors de l'établissement des équilibres de tension.

Sous une pression moyenne d'une atmosphère de gaz chlorhydrique, la réaction, assez rapide tout d'abord, marque un arrêt temporaire lorsque la composition du solide correspond sensiblement à la formule SO_4Na_2, 1/2 ClH, puis elle reprend en traînant. Elle est terminée lorsqu'une mole

de gaz chlorhydrique s'est combinée à une mole de sulfate. Un à deux mois sont nécessaires pour atteindre ce stade en mettant en œuvre 4 g de sulfate. Les dernières fractions de gaz ne sont fixées qu'avec une extrême lenteur. Le volume apparent de la masse réactionnelle s'accroît nettement. Le produit blanc final, qui est une chlorhydrine de formule SO_4Na_2, ClH, s'avère trop mal cristallisé pour permettre une caractérisation aux rayons X. L'humidité atmosphérique le décompose avec déliquescence. Une chauffe à 200° C élimine la totalité du gaz chlorhydrique : on retrouve le poids de sulfate initial et le résidu est exempt de chlorure. Une décomposition du sulfate par le gaz chlorhydrique avec formation de chlorure de sodium, telle qu'elle est signalée par Moser et Merian ([3]) vers 450° C, se trouve donc exclue dans notre cas.

L'étude de la dissociation thermique de la chlorhydrine SO_4Na_2, ClH fait apparaître deux étapes :

1° l'équilibre univariant $SO_4Na_2, ClH \rightleftharpoons SO_4Na_2, 1/2\,ClH + 1/2\,ClH_{gaz}$ avec $\log p$ (mm Hg) $= 9,22 - (2,58/T).10^3$, entre 50 et 80° C;

2° une seconde dissociation, distincte de la précédente, qui débute vers 95° C, et qui fournit finalement du sulfate de sodium. Par conséquent, le solide SO_4Na_2, 1/2 ClH devrait s'obtenir à l'état pur en maintenant la chlorhydrine SO_4Na_2, ClH sous vide, jusqu'à poids constant, à 70° C par exemple. En fait, des essais répétés ont donné des solides dont la composition se rapprochait de la formule stœchiométrique SO_4Na_2, 1/2 ClH, mais toujours par défaut. La plus petite teneur en gaz chlorhydrique trouvée de la sorte est de 0,39 mole ClH par mole de sulfate. Les solides de cette série sont insensibles à l'humidité atmosphérique à température ordinaire. Ils possèdent un diagramme de rayons X caractéristique. Le tableau suivant donne les distances réticulaires et les intensités relatives des raies principales (échantillon decomposition SO_4Na_2, 0,4 ClH, méthode des poudres au diffractomètre à compteur, rayonnement Cu K_α) :

d	3,75	2,88	2,81	2,77	2,72	2,44	1,99	1,62
I_r	40	40	100	35	55	20	50	20

Ces solides appartiennent sans doute à une solution solide dont la teneur limite en gaz chlorhydrique coïncide avec la formule stœchiométrique SO_4Na_2, 1/2 ClH.

On sait en effet que l'homogénéisation d'une solution solide nécessite la diffusion à l'état solide, phénomène généralement lent où la circulation est souvent gênée par la saturation en surface des cristaux. Voici les faits qui s'interprètent le mieux par l'intervention d'une telle phase dans notre système.

1° La lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres de tension de vapeur. Pour toutes nos mesures, nous avons admis que l'équilibre était

atteint lorsque les résultats étaient reproductibles à 2 mm Hg près. La durée nécessaire à l'obtention de mesures reproductibles est de l'ordre de 50 h dans les cas les plus favorables.

2° L'intervalle de température limité pour lequel la relation linéaire relative à la dissociation de la chlorhydrine SO_4Na_2, ClH se vérifie. Au-dessus de 80° C, l'équilibre ne semble plus univariant.

3° La composition non-stœchiométrique des solides obtenus lors des essais de préparation de l'espèce SO_4Na_2, 1/2 ClH, et que nous avons retrouvés lors de nos tentatives d'établissement d'isothermes de dissociation.

La méthode des isothermes de dissociation, qui permet souvent de préciser la composition et le domaine d'existence des phases solides, apporte une confirmation. La chlorhydrine SO_4Na_2, ClH se comporte bien comme un composé défini qui donne naissance, sous tension fixe pour une température donnée et choisie entre 50 et 80° C, à une phase solide de formule SO_4Na_2, 1/2 ClH. Mais cette dernière perd progressivement du gaz chlorhydrique par abaissement isotherme de la pression de ce gaz; c'est pourquoi nous estimons que la formule stœchiométrique SO_4Na_2, 1/2 ClH représente la composition limite d'une solution solide. Par contre, l'absence de mesures de tension reproductibles fait échouer la méthode isotherme dès que le taux de gaz chlorhydrique des solides devient inférieur à 0,5 mole ClH par mole de sulfate. Il s'ensuit d'une part que le domaine de la solution solide reste indéterminé du côté des faibles teneurs en gaz chlorhydrique, d'autre part que les conditions de la seconde dissociation, qui produit du sulfate de sodium au-dessus de 95° C, demeurent imprécises.

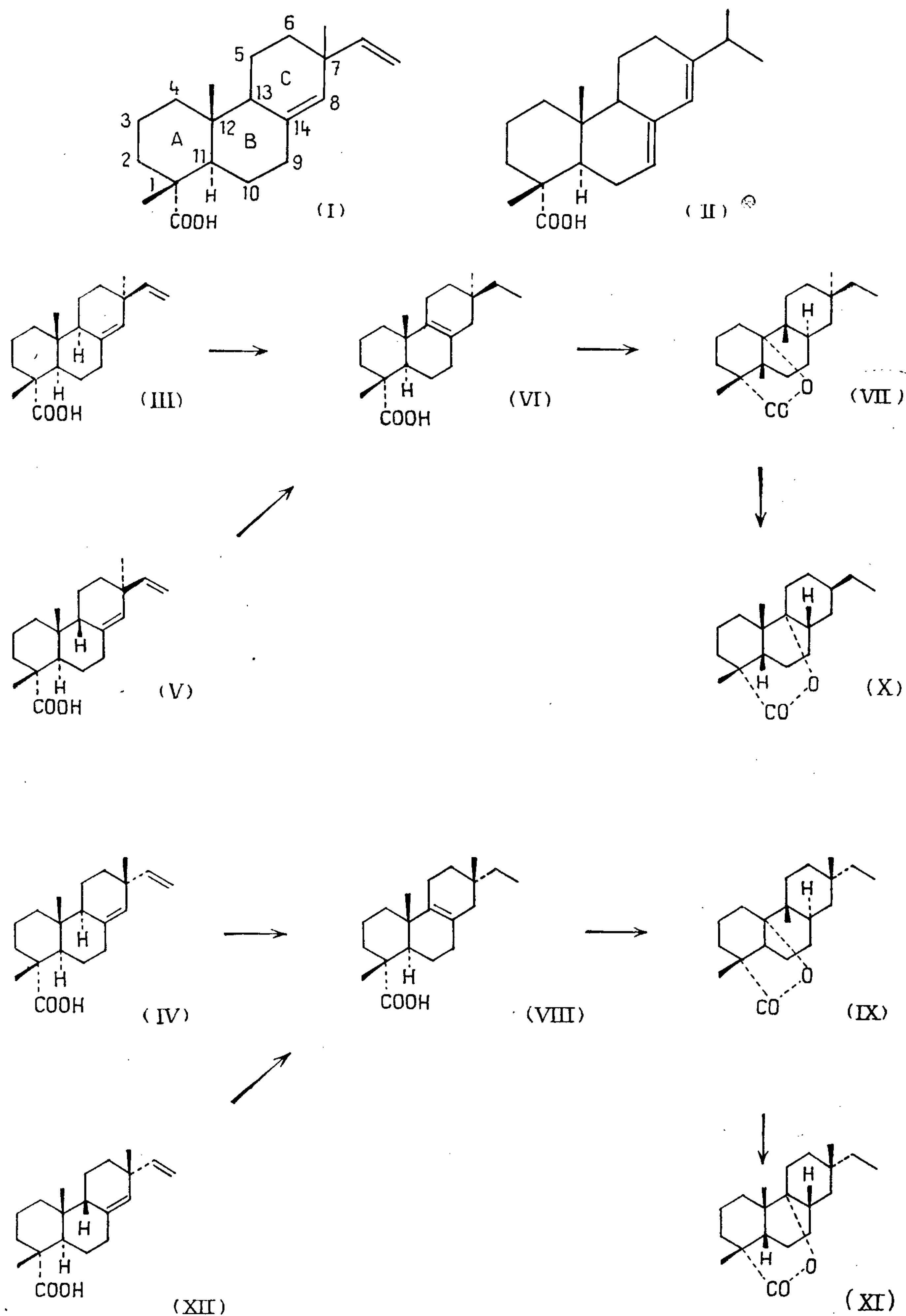
Selon Ephraïm, les sulfates de métaux dont les chlorures sont décomposés à froid par l'acide sulfurique avec dégagement de gaz chlorhydrique ne donnent pas de combinaisons d'addition avec ce gaz. Il apparaît maintenant que le sulfate de sodium se combine au gaz chlorhydrique bien que l'acide sulfurique décompose le chlorure de ce métal. Il ne s'agit pas là d'un résultat isolé, mais d'un premier exemple d'une réaction susceptible de se généraliser. Des études en cours montrent que d'autres sulfates et des phosphates, alcalins et alcalino-terreux, acides et neutres, donnent des combinaisons d'addition avec le gaz chlorhydrique.

(1) Ephraïm, *Ber.*, 58, 1925, p. 2262 et *Ber.*, 59, 1926, p. 790.
(2) Colson, *Comptes rendus*, 123, 1896, p. 1285.
(3) Moser et Merian, *Ber.*, 59, 1926, p. 1341.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des acides pimarique et isopimarique.* Note (*) de M. Le-Van-Thoi, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides pimarique et isopimarique (1) sont des $C_{(7)}$-épimères.

On sait que les acides résiniques du type pimarique (I) donnent le *pimanthrène* ou 1.7-diméthylphénanthrène par déshydrogénation totale. La littérature décrit plusieurs représentants de ce groupe, mais d'eux d'entre eux seulement



sont bien connus : l'*acide pimarique* (dextropimarique), F 218°, $[\alpha]_j + 82°$ [2], et l'*acide isopimarique* (isodextropimarique), F. 162-164°, $[\alpha]_j + 3°$ (méthanol). D'après les brillantes recherches de Ruzicka et Sternbach [3] et de Harris et Sanderson [4], la structure de ces deux acides est bien établie, et la stéréo-

chimie des atomes de carbone 1, 11 et 12 est identique à celle de l'acide abiétique (II). Il reste à préciser la configuration des atomes de carbone 7 et 13. On a admis que les acides pimarique et isopimarique sont stéréoisomères en $C_{(7)}$ ([4]) ou en $C_{(13)}$ ([5]). Les récentes Notes de Edwards et Howe ([6]) et de Wenkert et Chamberlin ([7]) nous incitent à mentionner ici les résultats partiels de nos recherches qui tendent à démontrer, comme ces auteurs, que l'*acide isopimarique* (IV) *est le* $C_{(7)}$*-épimère de l'acide pimarique* (III).

L'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur l'*acide dihydropimarique*, F 248-249°, $[\alpha]_j + 23°$, conduit à une γ-*lactone* (VII), F 100°, $[\alpha]_j - 17°$ ([8]). Avec l'*acide dihydroisopimarique*, F 174-175°, $[\alpha]_j - 8°$, il se forme une γ-*lactone* (IX), différente de la précédente, F 108°, $[\alpha]_j - 12°$. Si l'acide isopimarique était le $C_{(13)}$-épimère (V) de l'acide pimarique (III), les lactones obtenues dans les mêmes conditions à partir de leurs dérivés dihydrogénés devraient être identiques. Cette lactonisation se fait en effet par l'intermédiaire du *même* acide éthylénique (VI), lequel subit une transposition de Wagner-Meerwein pour donner en définitive la γ-lactone (VII) ([8]). Au cours de cette lactonisation, la configuration des atomes de carbone 11, 12 et 13 est altérée, alors que celle de $C_{(1)}$ et $C_{(7)}$ reste intacte. Il en résulte qu'en toute probabilité l'acide isopimarique est *au moins* le $C_{(7)}$-épimère (IV) de l'acide pimarique (III), et la γ-lactone correspondant à l'acide dihydroisopimarique aura la structure (IX). S'il en est ainsi, l'*acide* Δ^{13}*-dihydropimarique* (VI) doit être différent de l'*acide* Δ^{13}*-dihydroisopimarique* (VIII). C'est effectivement ce qui se produit. Par isomérisation chlorhydrique de l'acide dihydropimarique, nous avons pu isoler un acide F 182°, $[\alpha]_j + 72°$, identique à l'acide (VI) décrit par Edwards et Howe ([6]), qui ont également obtenu (VIII), F 107-108°, $[\alpha]_D + 76,7°$.

D'autre part, l'action de l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, sur l'acide dihydropimarique ou sur la γ-lactone correspondante (VIII), conduit à une δ-*lactone* (X), F 142°, $[\alpha]_j - 45°$ ([8]). Dans les mêmes conditions, l'acide dihydroisopimarique ou la γ-lactone (IX) donnent une δ-*lactone* (XI), F 60-65°, $[\alpha]_D - 40°$ ([7]), différente de (X). Comme les γ-lactones (VII) et (IX), les δ-lactones (X) et (XI) sont épimères en $C_{(7)}$. De plus, la détermination de l'indice d'acide des produits de réaction obtenus dans des conditions identiques (proportion des réactifs, température, durée) montre que la lactonisation de l'acide dihydropimarique est relativement plus difficile que celle de l'acide dihydroisopimarique. Le groupement $C_{(7)}$-vinyle est donc vraisemblablement *quasi axial* dans l'acide pimarique, et quasi équatorial dans l'acide isopimarique ([5]), ([7]), ([9]).

Les résultats précédents prouvent que l'acide isopimarique est certainement épimère de l'acide pimarique en $C_{(7)}$, mais n'excluent cependant pas la possibilité d'une épimérisation *simultanée* en $C_{(7)}$ et $C_{(13)}$. Une structure telle que (XII) donnerait en effet, par l'intermédiaire de (VIII), les mêmes lactones (IX) et (XI) que (IV). La stéréochimie en $C_{(13)}$ n'est par déterminée

avec certitude. Toutefois, il est très vraisemblable que, dans les acides pimariques, les atomes de carbone 11, 12 et 13 possèdent, comme dans l'acide abiétique, une configuration *transanti*; autrement dit, l'atome d'hydrogène fixé sur $C_{(13)}$ est orienté en α ([10]).

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) Le préfixe *dextro* est initialement utilisé par Vesterberg pour distinguer l'*acide dextropimarique* de l'*acide lévopimarique*. Mais les préfixes *dextro* et *lévo* n'indiquent pas ici le signe du pouvoir rotatoire, ces deux acides résiniques n'étant pas des antipodes optiques (l'un est du type pimarique, et l'autre du type abiétique); on connaît d'ailleurs des dérivés de l'acide dextropimarique qui sont lévogyres. C'est pourquoi, pour des raisons d'unification de la nomenclature des terpènes, nous proposons, d'accord avec le Prof. E. Wenkert, de supprimer le préfixe *dextro* dans les noms des acides dextropimarique et isodextropimarique. Quant à l'acide lévopimarique, nous l'appellerons, avec Hasselström, *acide sapiétique* (*cf.* Le-Van-Thoi, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 599).

([2]) Sauf indication contraire, les pouvoirs rotatoires ont été pris dans l'alcool.

([3]) L. Ruzicka et L. Sternbach, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 124.

([4]) G. C. Harris et T. F. Sanderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2081.

([5]) E. Wenkert, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 282.

([6]) O. E. Edwards et R. Howe, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 629.

([7]) E. Wenkert et J. W. Chamberlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2912.

([8]) Le-Van-Thoi et J. Ourgaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 205.

([9]) H. H. Bruun, *Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys.*, 19, 1954, n° 3.

([10]) W. Klyne, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3072.

(*Faculté des Sciences, Saïgon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle transposition dans la série de la trihydroxy-5.6.7 flavanone.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur a obtenu la dihydroxy-5.8 méthoxy-7 flavanone (V) par méthylation partielle au diazométhane ou au sulfate de méthyle, de la trihydroxy-5.6.7 flavanone (II).

Dans une précédente Communication ([1]), nous avons pu montrer que la flavanone F 248° considérée par Seshadri et coll. ([2]) comme la dihydroxy-5.6 méthoxy-7 flavanone (IV) était en réalité la dihydroxy-5.8 méthoxy-7 flavanone (V), résultat confirmé tout récemment par Wheeler et coll. ([3]).

L'obtention de cette flavanone par traitement bromhydrique de l'hydroxy-2 triméthoxy-4.5.6 chalcone (I) montrait que, dans les conditions opératoires, la flavanone de type 5, 6, 7 (IV), normalement attendue, devait se transposer totalement en flavanone correspondante de type 5, 7, 8 (V). En vue d'étudier les conditions de cette isomérisation, nous avons

cherché à préparer la dihydroxy-5.6 méthoxy-7 flavanone (IV) par une voie susceptible d'éviter la transposition précédente. Nous avons alors tenté la méthylation sélective en position 7 de la trihydroxy-5.6.7 flavanone (II) aisément accessible par déméthylation bromhydrique de la dihydrowogonine extraite du merisier (4).

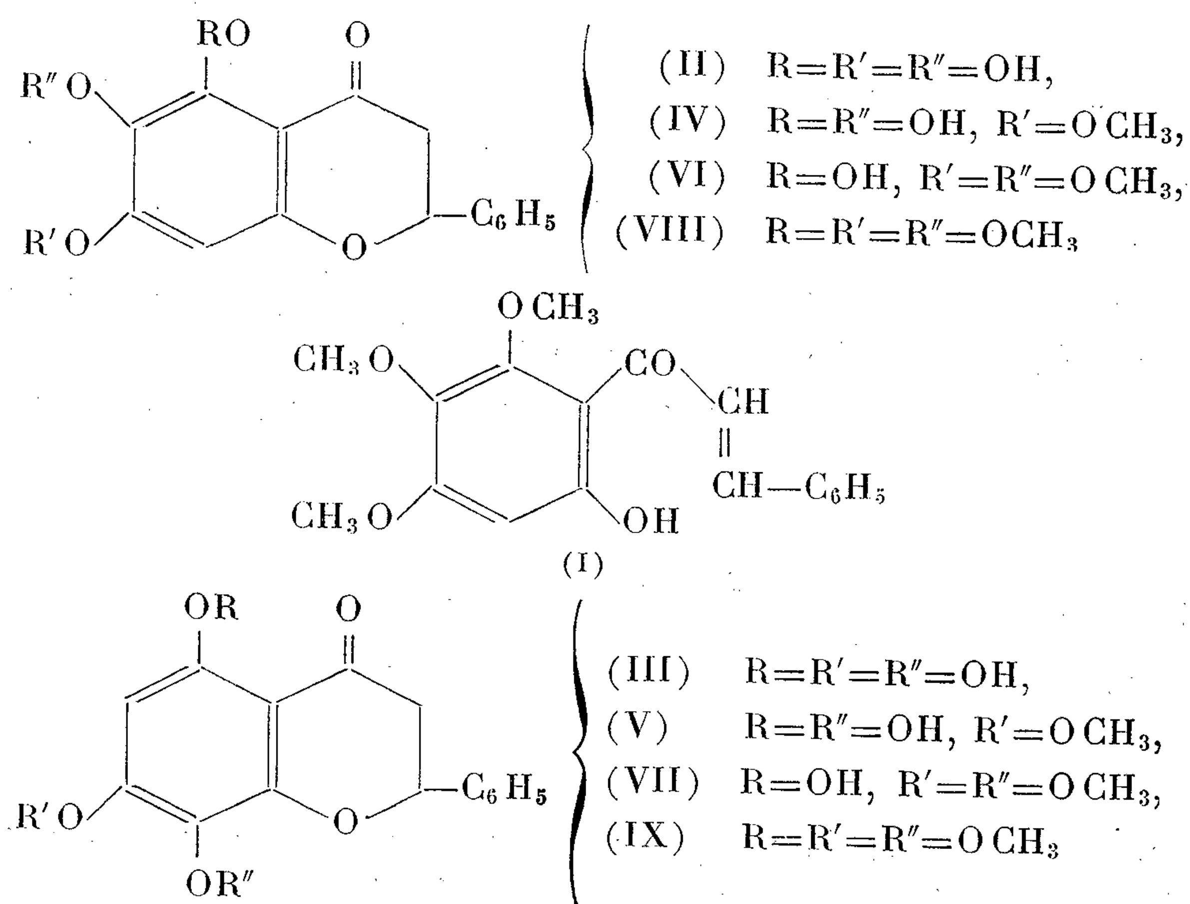
Cette méthylation a été effectuée de deux manières différentes :

1° par action du diazométhane en solution éthérée, à température ordinaire;

2° par action du sulfate de méthyle (1 mol) dans l'acétone au reflux, en présence de carbonate de potassium.

Or, dans les deux cas, le produit obtenu n'est autre que la dihydroxy-5.8 méthoxy-7 flavanone (V), accompagnée dans le second cas d'une petite quantité de diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (VI), identifiée par chromatographie sur papier. La transposition que nous cherchions à éviter s'est donc effectuée dès la température ordinaire et en milieu anhydre.

La dihydroxy-5.6 *méthoxy*-7 *flavanone* (IV) *apparaît donc trop instable pour pouvoir être isolée dans les conditions ordinaires.*



C'est, à notre connaissance, le premier cas observé de transposition au cours d'une méthylation partielle au diazométhane.

Ce phénomène est d'autant plus curieux que la méthylation *complète* par le sulfate de méthyle *en excès* ne s'accompagne d'aucune transposition. Ainsi la trihydroxy-5.6.7 flavanone de départ donne bien dans ces conditions la triméthoxy-5.6.7 flavanone (VIII), tandis que le produit de sa méthylation partielle au diazométhane (V) donne la triméthoxy-5.7.8 flavanone (IX).

Cette circonstance est d'ailleurs fort heureuse puisque la méthylation

complète a toujours été prise comme critère de la position initiale des groupements OH des flavonoïdes polyhydroxylés.

Les objections éventuelles quant à la nature exacte de la trihydroxyflavanone de départ, ou à la possibilité d'une nouvelle transposition à un stade ultérieur de la méthylation, sont à rejeter pour les raisons suivantes :

— la préparation de notre trihydroxyflavanone à partir de la dihydrowogonine s'effectue dans des conditions où la trihydroxy-5.7.8 flavanone est totalement isomérisée en trihydroxy-5.6.7 flavanone;

— nous avons montré précédemment que la diméthoxy-7.8 hydroxy-5 flavanone (VII) s'isomérise totalement par traitement alcalin en diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (VI) plus stable (5). S'il y avait transposition à ce stade au cours de la méthylation complète, on n'obtiendrait jamais la triméthoxy-5.7.8 flavanone (IX), mais toujours la triméthoxy-5.6.7 flavanone (VIII), ce qui n'est pas le cas.

Dans la série des dérivés des trihydroxy-5.6.7 et 5.7.8-flavanones, la dihydroxy-5.8 méthoxy-7 flavanone (V) est donc le seul exemple de stabilité plus grande du type 5.7.8.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) J. Chopin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 588.

(2) Dass, Narasimhachari et Seshadri, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 37 A, 1953, p. 520.

(3) Kelly, Philbin et Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 262.

(4) J. Chopin, Molho, Pacheco et Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 192.

(5) J. Chopin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 745.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide α-phénylsubérique et ses dérivés.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Auguste Brault**, présentée par M. Marcel Delépine.

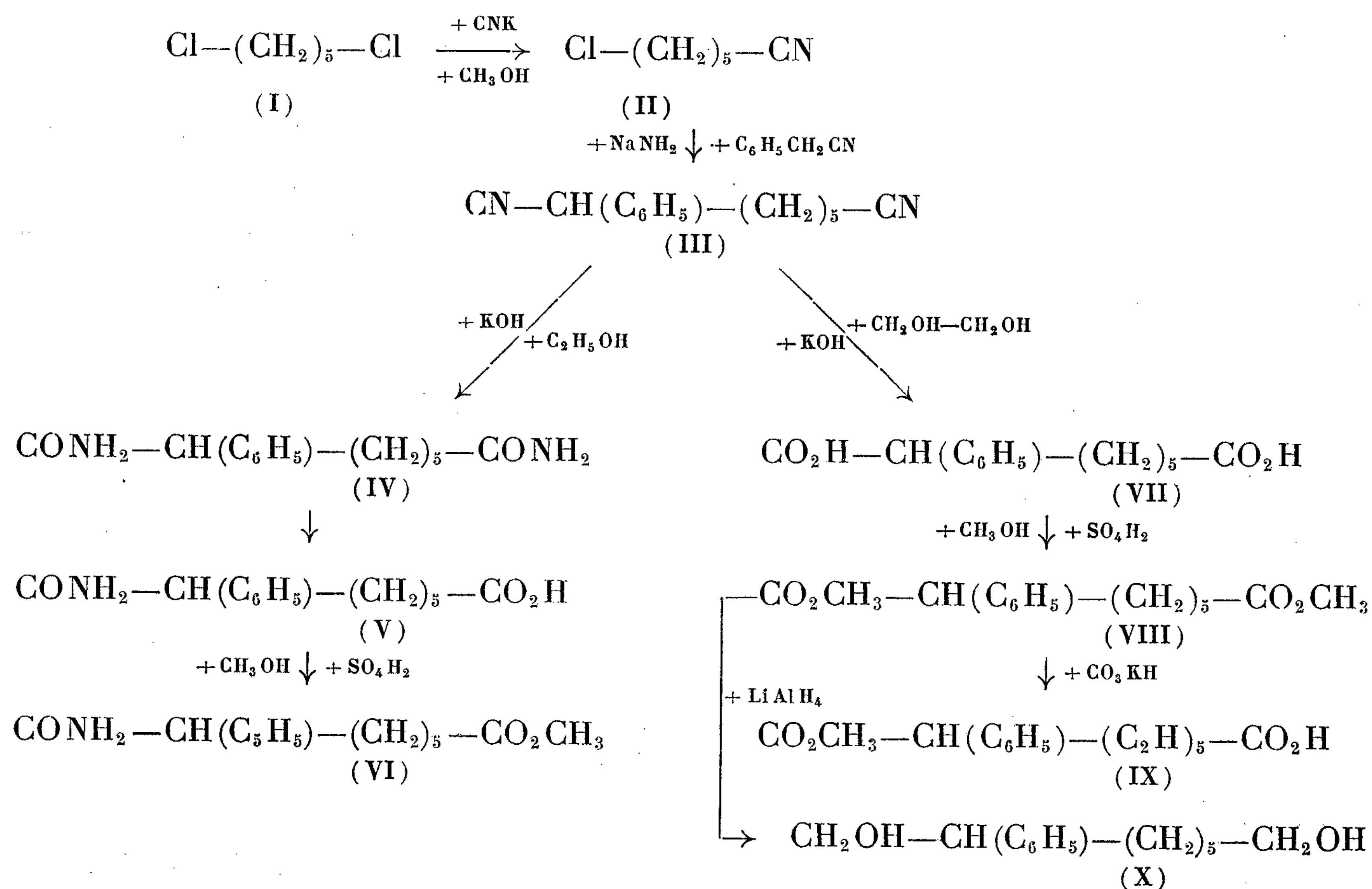
L'utilisation du cyanure de benzyle à la place du diphénylacétonitrile dans la méthode générale de préparation des diacides α.α-diphénylés permet également l'obtention de diacides α-monophénylés. L'acide α-phénylsubérique, non encore signalé, a été ainsi préparé avec quelques-uns de ses dérivés.

Poursuivant l'étude d'acides α-mono- ou α.α-disubstitués, il nous a paru intéressant d'étendre la méthode générale de préparation des diacides α.α-diphénylés, proposée par l'un d'entre nous (1), à l'obtention de l'acide α-phénylsubérique (VII), non encore signalé jusqu'à présent, en remplaçant dans la condensation du nitrile halogéné (en présence de $NaNH_2$) le diphénylacétonitrile par le cyanure de benzyle.

La matière première de départ a été le chlorure de pentaméthylène (I) qu'on

a transformé en chlorocyanure de pentaméthylène suivant la technique utilisée par J. Harrower ([2]) pour le bromocyanure de même type et qui nous a donné des résultats plus satisfaisants que le bromure de pentaméthylène utilisé pour la préparation de l'acide α.α-diphénylsubérique ([3]).

Les formules ci-dessous indiquent les processus suivis pour aboutir à l'isolement de l'acide α-phénylsubérique et de quelques-uns de ses dérivés :



La saponification ménagée du dinitrile α-phénylsubérique (III) par chauffage par la potasse alcoolique conduit toujours à un mélange de diamide (IV) et d'acide α-amide (V) qu'on sépare par leur différence de solubilité dans l'éther. Elle ne nous a jamais permis, même en variant les conditions opératoires, d'isoler, comme dans le cas de l'acide α.α-diphénylsubérique, l'acide α-nitrile. L'acide α-amide s'éthérifie d'ailleurs aisément en ester-amide correspondant (VI).

Pour obtenir l'acide α-phénylsubérique (VII) dans des conditions satisfaisantes il est nécessaire de traiter le dinitrile (III) par le double de son poids de potasse en milieu glycolique par chauffage durant au moins 24 h. Le rendement de cette saponification se monte alors à 86 %.

Le diméthylester (VIII) a été isolé aisément par estérification méthylique en présence d'acide sulfurique. Le ζ-acide α-méthylester (IX) a été obtenu, non sans quelques difficultés, par demi-saponification ménagée soit par le bicarbonate de potassium, soit par la soude. Par contre, contrairement au cas de l'acide α.α-diphénylsubérique, il ne nous a pas été possible de préparer

jusqu'à présent par estérification partielle à partir du diacide l'autre ester-acide isomère : α-acide ζ-méthylester.

La calcination du sel de thorium de l'acide α-phénylsubérique ne nous a donné jusqu'à présent qu'une trop faible quantité d'un produit huileux pour qu'il nous ait été possible de l'identifier avec certitude avec l'α-phénylsubérone, préparée précédemment par différents auteurs ([4]), ([5]), ([6]) mais uniquement par des réactions d'extension de cycle et non par décarboxylation comme dans notre cas.

D'un autre côté le diméthylester (VIII) se réduit très aisément avec un excellent rendement par l'hydrure de lithium et d'aluminium en phényl-2 octanediol 1.8 (X).

On trouvera ci-dessous les constantes des produits nouveaux isolés dans ces préparations.

Nitrile ε-chlorocaproïque (II), $C_6H_{10}NCl$, huileux, $É_5$ 106°;
Dinitrile α-phénylsubérique (III), $C_{14}H_{16}N_2$, huileux, $É_1$ 186-188°;
Diamide α-phénylsubérique (IV), $C_{14}H_{20}O_2N_2$, F 161°;
ζ-acide α-amide α-phénylsubérique (V), $C_{14}H_{19}O_3N$, F 133-134°;
ζ-méthylester α-amide α-phénylsubériqne (VI), $C_{15}H_{21}O_3N$, F 112-113°;
Acide α-phénylsubérique (VII), $C_{14}H_{18}O_4$, F 103°;
Diméthylester α-phénylsubérique (VIII), $C_{16}H_{22}O_4$, huileux $É_1$ 164°;
ζ-acide α-méthylester α-phénylsubérique (IX), $C_{15}H_{20}O_4$, F 49-51°;
Phényl-2 octanediol-1.8 (X), $C_{14}H_{22}O_2$, huileux, $É_4$ 194°.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2320; *Bull. Soc Chim. Fr.*, 6e série, 1956, p. 411.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2054.

([3]) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Comptes rendus* 240, 1955, p. 1229; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1956, p. 1345.

([4]) Tiffeneau, Weill, Gutman et Tchoubar, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 277.

([5]) Ginsburg et Pappo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1094.

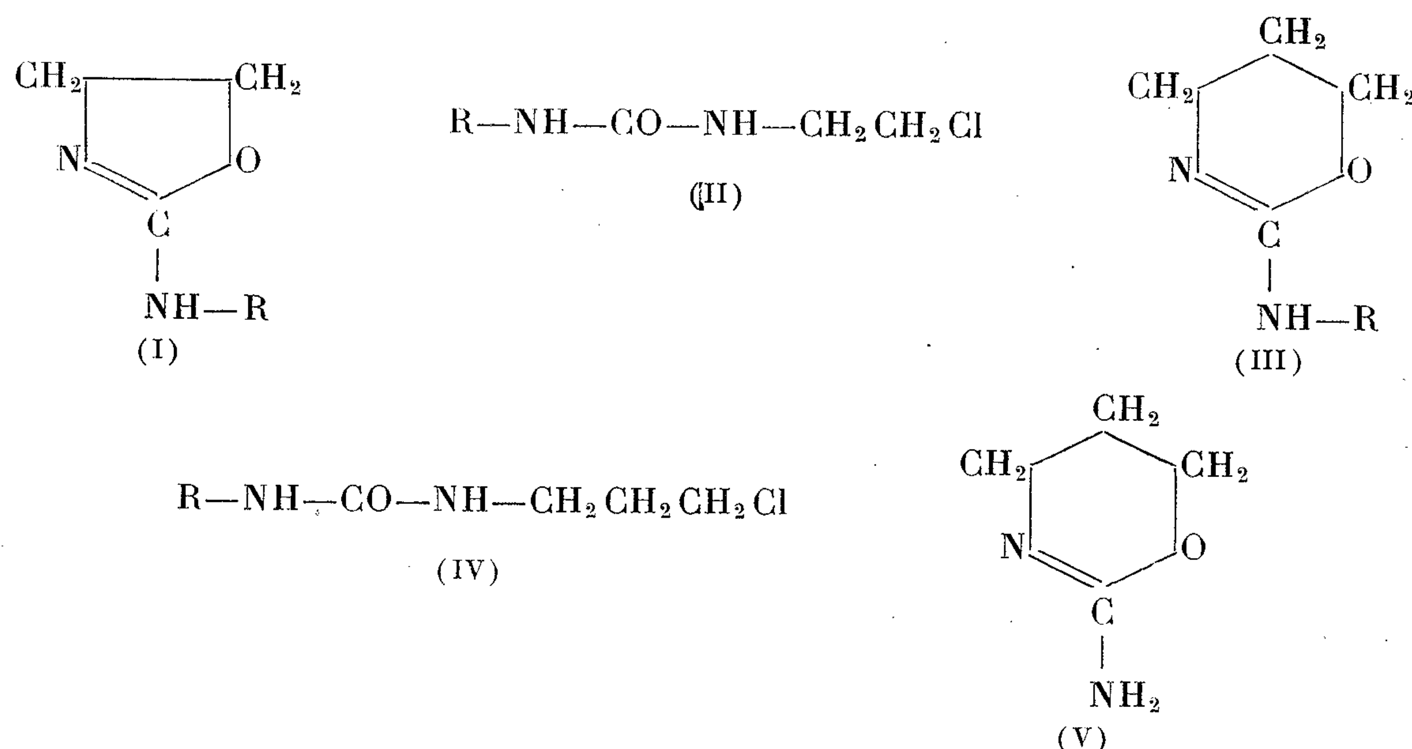
([6]) Gutsche et Jason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1184.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques amino-2 dihydro-5.6 oxazines-1.3 N-substituées.* Note de MM. **Pierre Chabrier, Henry Najer** et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation des amino-2 dihydro-5.6 oxazines-1.3 N-substituées, composés non encore décrits jusqu'ici.

Dans une récente Note ([1]), nous avons signalé les puissants effets vasoconstricteurs de quelques amino-2 oxazolines N-substituées (I). Ces

substances (I), dont la synthèse et quelques propriétés physicochimiques ont fait également l'objet d'un Mémoire [2], s'obtiennent en cyclisant les N'-alcoyle, -aralcoyle ou -aryle N''-β-chloroéthyle urées (II) par simple chauffage dans l'eau bouillante.



Nous inspirant de ces résultats, nous nous sommes proposé de préparer les amino-2 dihydro-5.6 oxazines-1.3 N-substituées (III) par cyclisation des N'-alcoyle, -aralcoyle ou -aryle N''-γ-chloropropyle urées (IV). Aucun représentant des composés (III) ne semble avoir été signalé jusqu'ici, bien que Gabriel et Lauer [3] aient décrit, en 1890, le dérivé non substitué (V) qu'ils obtinrent par action du bromhydrate de l'amino-1 bromo-3 propane sur l'isocyanate de potassium.

N'-alcoyle, -aralcoyle ou -aryle N''-γ-chloropropyle urées (IV). — Ces urées chlorées (IV), obtenues facilement en faisant réagir, en milieu éthéré, des quantités équimoléculaires d'isocyanate de γ-chloropropyle [4] et de l'amine choisie, sont des composés cristallisés, solubles dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et insolubles dans l'hexane et l'eau.

Le tableau ci-dessous donne les F des nouvelles urées chlorées (IV) ainsi préparées :

R.	F (°C).	R.	F (°C).
$-C_7H_{15}n$	(*)	$-CH_2C_{10}H_7$ (1)	127-128
$-CH_2C_6H_5$	76	$-C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_3 (2)\\CH_3 (6)\end{smallmatrix}$	149
$-CH_2CH_2C_6H_5$	69	$-C_{10}H_7$ (1)	137-138
$-CH<\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}$	116		

(*) Composé pâteux.

Amino-2 dihydro-5.6 oxazines-1.3 (III). — Les N'-alcoyle, -aralcoyle ou -aryle N''-γ-chloropropyle urées (IV), maintenues dans l'eau bouillante,

se dissolvent en se transformant en amino-2 dihydro-5.6 oxazines-1.3 (III). La fin de la réaction est marquée par le passage en solution de l'urée chlorée, insoluble dans l'eau. La rapidité avec laquelle la cyclisation s'effectue semble dépendre surtout de la nature du radical et de son poids moléculaire. Les substituants aliphatiques conduisent plus rapidement aux amino-oxazines (III) que les restes aromatiques.

On isole les amino-2 dihydro-5.6 oxazines N-substituées (III) en les précipitant de leur solution chlorhydrique par l'ammoniaque. Ce sont des composés cristallisés à point de fusion peu élevé ou des huiles incolores distillables sous pression réduite, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, donnant facilement des sels avec les acides.

Le tableau ci-dessous donne les points de fusion ou d'ébullition des amino-oxazines (III) préparées :

R.	F ou É (°C).	R.	F ou É (°C).
$—C_7H_{15}n$	98/0,08 mm	$—CH_2C_{10}H_7$ (1')	(**)
$—CH_2C_6H_5$	64	$—C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (2')\\CH_3\ (6')\end{cases}$	132,5
$—CH_2CH_2C_6H_5$	110/0,07 mm	$—C_{10}H_7$ (1')	165-166
$—CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$	112		

(**) Composé huileux; son chlorhydrate, recristallisé dans l'alcool absolu, fond à 180-182°.

(1) R. Giudicelli, M. Beauvallet, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 891.
(2) H. Najer, P. Chabrier et R. Giudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) S. Gabriel et S. Lauer, *Ber. Chem. Ges.*, 23, 1890, p. 95.
(4) W. Siefken, *Ann. Chem.*, 562, 1949, p. 75.

(*Faculté de Médecine, Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Quelques caractéristiques cristallographiques de l'acide β-indolyl-acétique*. Note de MM. **Paul-Émile Pilet**, **Louis Deverin** et Mlle **Marguerite Mercanton**, présentée par M. Raoul Combes.

Depuis les recherches relativement anciennes déjà de Kögl, Haagen-Smit et Erxleben (1), peu de travaux ont été consacrés à l'étude chimique, physique ou cristallographique de l'acide β-indolyl-acétique (ABIA), substance considérée aujourd'hui comme l'hormone type de croissance des tissus végétaux. Mentionnons toutefois la publication de Snyder et Pilgrin (2), celle de Thesing et Schulde (3) et celle de Nenitzesen et Raileanu (4) où, à côté des techniques de synthèse nouvelles, les propriétés chimiques de l'ABIA sont sommairement analysées.

Le but de ce travail est de présenter une méthode de recristallisation

de l'ABIA et d'exposer brièvement quelques-unes des propriétés optiques des microcristaux obtenus.

On dissout à chaud (80° C) 200 mg d'ABIA (E. Merk, Darmstadt : *acidum indolyl-3-aceticum purum*, n° 353. $C_{10}H_9O_2N$; P.M. 175,18) dans 8 ml de chlorure d'éthylène (dichloroéthane). On porte le mélange (contenu dans un erlenmeyer de 20 ml) dans un thermostat plein d'eau bouillante, à refroidissement lent. On adapte sur l'erlenmeyer, un réfrigérant vertical assurant un reflux permanent des vapeurs de chlorure d'éthylène. Toutes les opérations se déroulent à l'obscurité (afin d'éviter la photo-inactivation de l'ABIA). Après 12 h, on filtre la solution sous vide (filtre Büchner) et l'on récolte la masse cristalline qu'on fait sécher à l'étuve (37° C) pendant 120 mn.

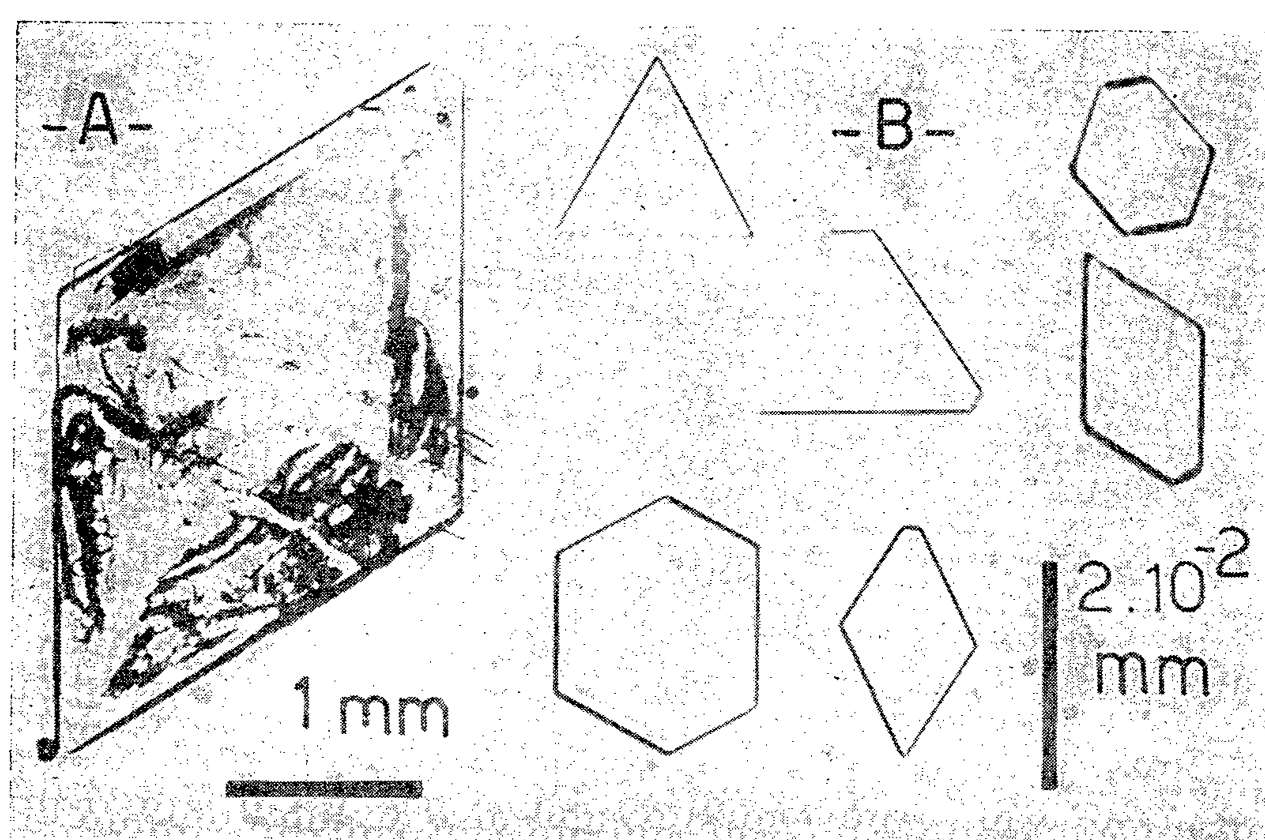


Fig. 1.
A. Macrocristal d'ABIA; B. Microcristaux d'ABIA.

Les macrocristaux obtenus (F 168 à 169° C) ont une forme de losange (*fig.* 1 A), les aires ainsi circonscrites sont barrées par des lignes droites qu'on peut prendre pour des traces de clivage. Examinés au microscope polarisant, ces cristaux changent de coloration par rotation entre les nicols croisés sans que l'extinction se produise dans quelque position que ce soit. On pourrait conclure de cette observation que la substance est douée de pouvoir rotatoire. Kögl et coll. [1] avaient, eux aussi, noté ce phénomène et trouvé pour l'ABIA un $[\alpha]_D^{20°}$ égal à — 3°,8. Pourtant la formule de ce corps nous révèle l'absence totale de carbone asymétrique. Ces macrocristaux devaient par conséquent résulter de la superposition de cristaux élémentaires que nous avons tenté de préparer.

On dépose un cristal dans une goutte de glycérine (*Wasserfrei dest. puriss. Fluka* A. 41.525) entre lame et lamelle et on l'écrase soigneusement. On porte alors la préparation sur une plaque chauffante (40° C) où on l'abandonne 12 mn. Après avoir observé la dissolution

des masses cristallines, on place la préparation sur une plaque réfrigérée (5° C) et l'on note, quelques minutes après, la formation de cristaux élémentaires.

Ces microcristaux (*fig.* 1 B) sont en forme de losange, souvent réduits à des hexagones par troncature de leurs sommets aigus, dont les côtés comprennent entre eux un angle de 60°. Ces cristaux possèdent deux axes optiques dont l'un émerge obliquement des lamelles pseudo-hexagonales.

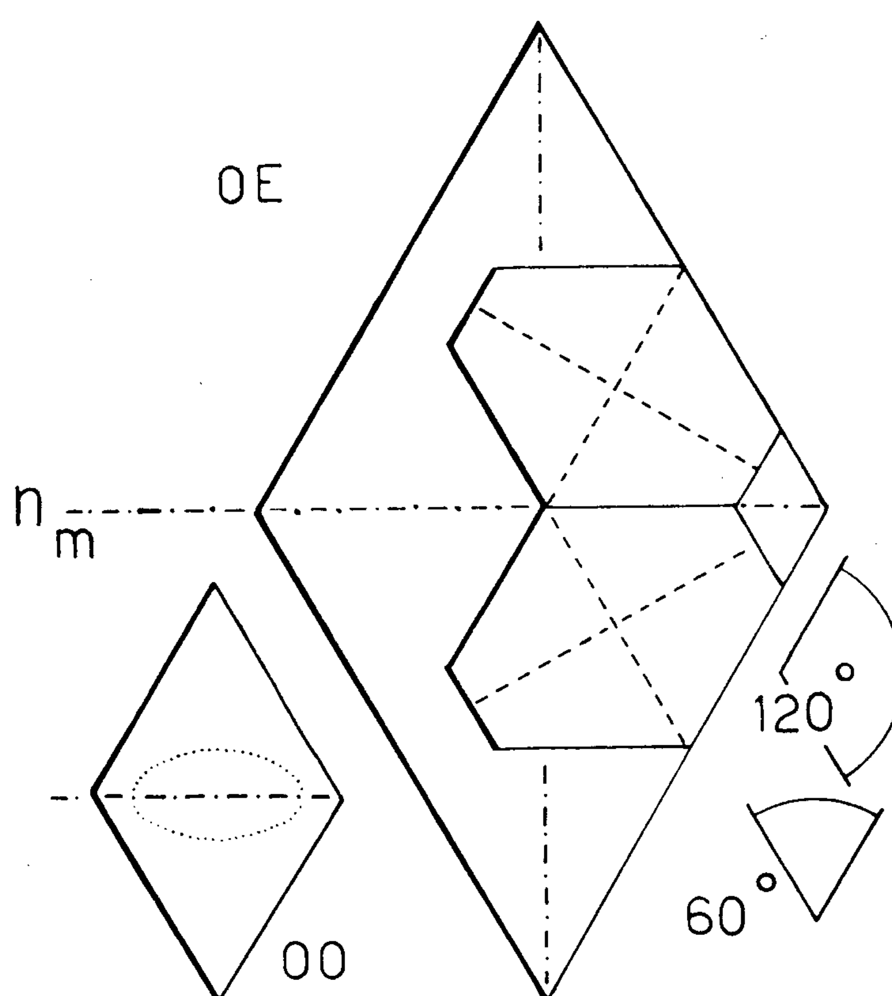


Fig. 2.
OE, Orientation épitaxique; OO, Orientation optique.

La grande diagonale du losange (clinodiagonale) est la trace sur celui-ci du plan des axes optiques. En d'autres termes, l'orthodiagonale n'est autre que n_m. Quant à la bissectrice n_g, elle est séparée de la clinodiagonale par un angle de l'ordre de 55°. Mais cette détermination est grossière, car les lamelles ne s'observent que très rarement de profil et leur biréfringence est très élevée. Enfin n_p est difficilement mesurable pour des raisons identiques.

Revenons au pouvoir rotatoire des macrocristaux dont l'origine peut être expliquée par groupement les uns sur les autres des microcristaux, l'édification des cristaux complexes tenant à la symétrie quasi hexagonale des lamelles élémentaires. Ici le plan de densité réticulaire maximale, qui est celui des lamelles, coïncide presque exactement avec lui-même après rotation de 1/3 et de 2/3 de tour autour de sa normale (*fig.* 2). Ces lamelles s'orientent les unes sur les autres par épitaxie, constituant des édifices doués de pouvoir rotatoire alors que les éléments constitutifs en étaient

dépourvus (ce que confirme l'analyse de la structure moléculaire de l'ABIA). On comprend ainsi que les bords de lamelles réunies par épitaxie procurent l'illusion de lignes de clivage obéissant à une symétrie ternaire.

Les propriétés colorimétriques [réaction de Salkowski, modifiée par Pilet ([5])], sont pratiquement les mêmes qu'il s'agisse des cristaux de départ, des macrocristaux et des microcristaux.

([1]) *Hoppe-Seyl. Mitt.*, **11**; *Z. Phys. Chem.*, **228**, 1934, p. 90.
([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 3770.
([3]) *Chem. Ber.*, **85**, 1952, p. 324.
([4]) *Chem. Ber.*, **91**, 1958, p. 1141.
([5]) *Rev. gén. Bot.*, **64**, 1957, p. 106.

PÉTROGRAPHIE. — *Observations sur la composition chimique d'un cristal de microcline perthitique.* Note (*) de M. **Marcel Roubault**, présentée par M. René Perrin.

La présente Note a pour objet l'étude chimique systématique dans sa masse d'un volumineux cristal de microcline perthitique aux faces parfaitement développées et provenant d'une pegmatite de Madagascar. L'idée de base qui est à l'origine de cette étude est la vérification du degré d'homogénéité de la composition d'un cristal, la notion de cristal bien développé étant généralement associée à l'idée d'un milieu défini et de composition constante.

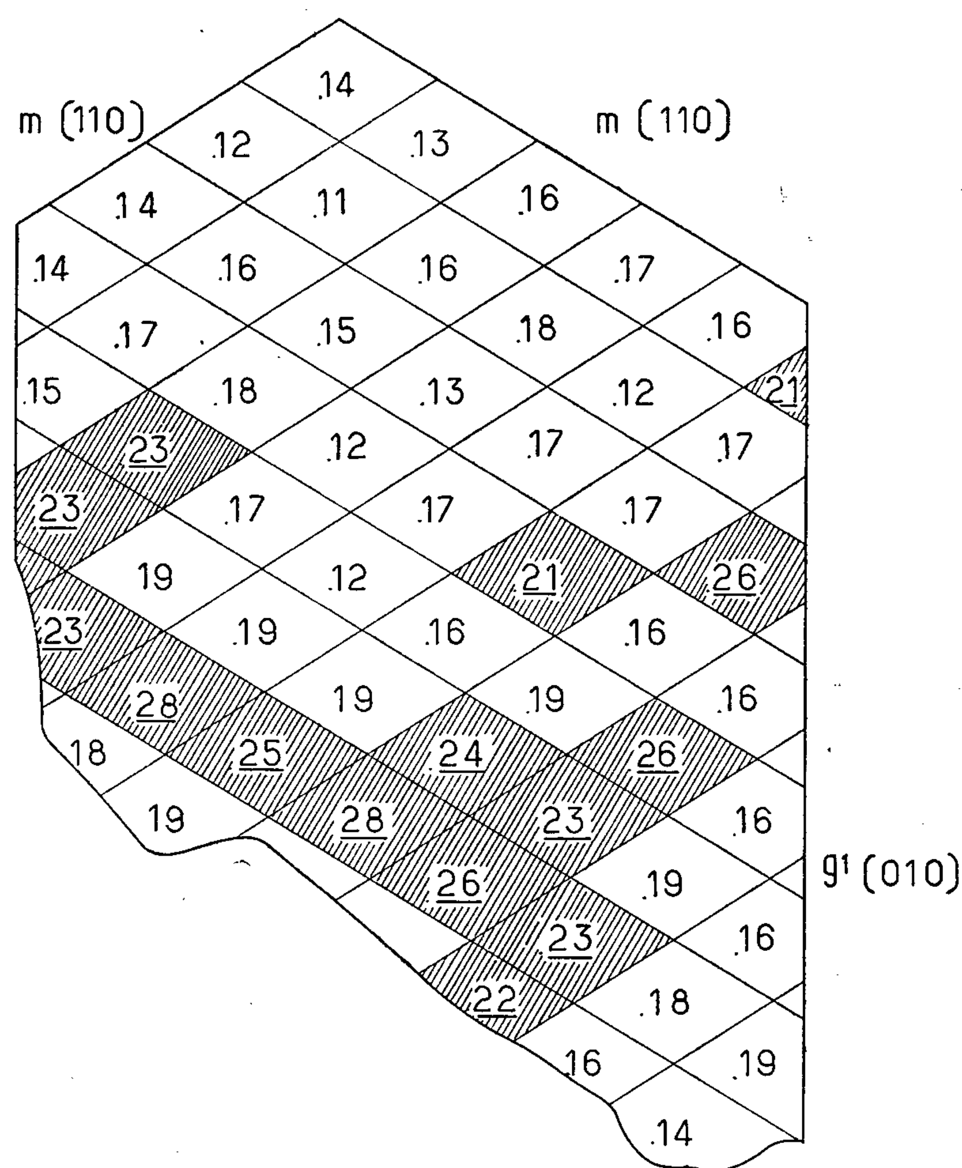
Le cristal utilisé est de belles dimensions : épaisseur du prisme comptée perpendiculairement aux faces g^1 (010), 14 cm; largeur d'une face *m* (110), 9 cm. Ce cristal a été scié suivant deux plans parallèles distants d'environ 2 cm et sensiblement orientés suivant *p* (001). La plaque obtenue a été débitée en 56 prismes à base losange (*fig.* 1); les prismes ont été ensuite broyés séparément, de façon à constituer 56 échantillons différents pour analyse. Préalablement à l'étude chimique, un contrôle de composition minéralogique a été effectué sur plaques minces; on est en présence d'un microcline perthitique de type classique contenant en quelques points des inclusions macroscopiques de quartz. Ces inclusions de quartz ont été soigneusement écartées des prismes qui en contenaient, par triage à la pince sous la loupe binoculaire après un broyage léger préalable à la porphyrisation terminale; ainsi les poudres soumises à l'analyse après brassage prolongé correspondaient exclusivement à du feldspath et étaient représentatives de la composition moyenne de chaque prisme.

L'analyse de ces divers échantillons a été effectuée de la façon suivante ([1]) :

1° Dosage des alcalins — sodium et potassium — au photomètre de

flamme avec vérification sur plusieurs échantillons par la méthode de Lawrence Smith;

2° Dosage de l'alumine et de la silice au spectrographe, avec référence et contrôle sur un échantillon également analysé par la méthode classique de voie humide, ce contrôle ayant été lui-même complété pour l'alumine par une analyse sur échantillon synthétique de composition connue.



« Carte » de la section étudiée : les nombres figurant sur les losanges correspondent à la valeur des rapports Na_2O/K_2O (.14 = 0,14). Les valeurs supérieures à 0,20 ont été soulignées et les losanges correspondants hachurés.

Les autres éléments ne se trouvent qu'à l'état de traces; dans un esprit de vérification, ces traces ont été déterminées semi-quantitativement au spectrographe sur 12 échantillons, les quantités trouvées sont pratiquement négligeables pour la présente étude.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— La teneur en silice est comprise entre 66,68 et 57,15 % avec une dispersion analytique (erreur quadratique moyenne relative σ/x) de 5 % environ;

— La teneur en alumine est comprise entre 20,65 et 18,58 % avec une dispersion analytique de 5 %;

— La teneur en potasse est comprise entre 12,72 et 7,62 % avec une dispersion analytique de 5 %;

— La teneur en soude est comprise entre 3,08 et 1,17 % avec une dispersion analytique de 3 %.

Évaluées en composition ionique (milliatomes-gramme pour 100 g de feldspath) les teneurs en Na varient entre 99,38 et 45,52 et les teneurs en K entre 306,5 et 162,23.

De tels écarts peuvent être dus à deux causes de nature fondamentalement différentes : erreurs d'analyse ou différences réelles de composition du feldspath entre ses différents points.

La première cause doit être éliminée. Pour en déterminer l'importance, les points correspondant aux compositions des 56 échantillons ont été reportés sur un diagramme triangulaire Al K Na, établi suivant la méthode d'Osann. Ces points sont dispersés, mais leur aire de dispersion est nettement supérieure à l'aire de dispersion déduite des dispersions analytiques mentionnées précédemment et reportées sur le diagramme autour du point moyen déduit des 56 points fixés par l'analyse.

Un premier fait est donc nettement établi : le cristal étudié, en dépit de sa forme extérieure avec faces planes parfaitement développées, est chimiquement hétérogène, l'hétérogénéité constatée portant — ce qui est normal pour un feldspath — sur les proportions relatives en Na et K en fonction des divers points de la section étudiée; et les différences observées l'ont été sur la base d'un échantillonnage portant sur des unités de travail soigneusement broyées et mélangées, dont les dimensions sont grandes par rapport à l'hétérogénéité structurale liée à la texture perthitique.

Les caractéristiques spatiales de l'hétérogénéité ainsi observée ont été ensuite étudiées par report des compositions ioniques en K et Na et des valeurs du rapport Na_2O/K_2O sur la « carte » de la section analysée (*fig.* 1). Il apparaît ainsi que la répartition des points plus sodiques ou plus potassiques n'est pas quelconque et qu'une région du feldspath — celle qui est située en bas de la figure — est nettement plus sodique.

Est-il possible de déduire des faits observés des conclusions de caractère général relatives en particulier aux conditions de genèse du cristal de feldspath au sein de la pegmatite. De prime abord, une seule étude de ce genre paraît insuffisante et des recherches de même nature devront être multipliées. Néanmoins, deux points semblent se dégager : tout d'abord le fait que les zones de composition chimique différentes ne soient pas concentriques paraît à lui seul infirmer la possibilité de naissance du cristal à partir d'un liquide et son grossissement par nourrissage progressif à partir du centre, ainsi que le voudraient les théories magmatistes sur l'origine des pegmatites; de toute façon, il n'y a aucune relation entre la distribution spatiale des valeurs du rapport Na_2O/K_2O dans le cristal et les règles de dépôt à partir d'un liquide.

Inversement, l'hétérogénéité constatée milite en faveur de l'existence de phénomènes de nature métasomatique avec échanges et déplacements de matière au cours d'une évolution de longue durée du cristal; on est, sans le moindre doute, en présence d'une répartition très irrégulière des diverses compositions constatées, et une telle irrégularité paraît traduire l'existence de diffusions irrégulières analogues à celles qui ont été observées maintes fois dans le cadre de transformations métamorphiques.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) Les analyses ont été effectuées sous le contrôle de H. de la Roche, avec la collaboration de Mme Blanchet pour les alcalins et de M. Govindaraju pour la spectrographie.

(Travaux du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.)

GÉOLOGIE. — *Observations sur des formations « latéritiques » au Cambodge et au Viet-Nam Sud.* Note (*) de MM. **Edmond Saurin** et **Édouard Roch**, présentée par M. Charles Jacob.

Des courses faites en commun, nous retiendrons les faits suivants :

1° *Cambodge.* — Les reliefs résiduels que constituent les collines, ou phnoms, en calcaires permiens qui s'élèvent au-dessus de la plaine ne portent pas de *terra rossa*, mais une argile brune, très calcaire, riche en humus et alors particulièrement fertile. C'est le cas aussi bien de la région de Battambang et de Sisophon dans le Nord du royaume, que de celle de Kampot, au Sud : les roches sont nettement lapiasées, largement fissurées, creusées de grottes profondes, tapissées de tufs.

Mais dans la plaine d'où surgissent les collines et au moins jusqu'à Angkor, se trouve soit en surface, soit le plus souvent en profondeur, le *thma-baï-kriem* ou « riz brûlé ». A son sujet, tous les observateurs ([1]) s'accordent sur le fait qu'à l'ouverture d'une carrière, il s'agit d'un grès tendre, compact, argilo-ferrugineux, devenant, après exposition à l'air, dur et vacuolaire; c'est à ce dernier stade qu'il a été utilisé pour le gros œuvre des temples kmers. On peut le comparer à la cuirasse ferrugineuse décrite par A. Lacroix en Guinée, qui n'est pas une vraie latérite, mais une alluvion ferrugineuse, altérée suivant un mode particulier, tantôt fine, tantôt grossière, avec cailloux roulés. Au Cambodge, son substratum est d'ordinaire invisible. Nous le connaissons cependant à Kompong-Som, où ce sont les grès supérieurs à plantes des Indosinias. Entaillé par la tranchée de la route à la cote 35, le complexe ferrugineux, à quelques centaines de mètres de là, plonge sous les eaux du golfe. Un comportement compa-

rable au précédent s'observe au Nord de Kampot et à la plage de Kep; partout le thma-baï-kriem mesure 1 m d'épaisseur.

Au Cambodge oriental, les plantations d'hévéas de Chup prospèrent sur d'anciennes coulées basaltiques, dissimulées sous un manteau argileux. Au contact avec la roche éruptive, l'argile est grise, puis en direction de la surface, elle devient rougeâtre ou brune, à gravillons ferrugineux; elle enrobe alors des blocs, visibles en surface, de basalte intact. La zone superficielle renferme localement des cailloux de quartz roulés dont l'origine demeure inexpliquée, mais dont la présence suffit à elle seule à prouver qu'une partie de l'argile au moins est alluviale. Les formations « latéritiques » sont exceptionnelles; toutefois, un puits a traversé, au-dessus de l'argile grise, un banc ferrugineux et concrétionné sur 1,30 m qui, vers le haut, est fragmenté tantôt en blocs atteignant le volume de la tête, tantôt en menus éclats irréguliers, isolés au sein d'une argile grise ou rouge.

2° *Viet-Nam Sud.* — Le *bien-hoâ*, nom emprunté à une localité située à 25 km au Nord-Est de Saïgon, désigne ici le même grès ferrugineux que celui du Cambodge. Une fois encore, il est d'abord mou et compact à l'extraction, puis dur et vacuolaire par dessiccation; il porte alors le nom de *ba-ong* ou « pierre d'abeilles ».

Des trois groupes ci-dessous qui concernent des formations alluviales anciennes, conservées à 30 m au-dessus de la vallée du Donnaï, nous retiendrons ce qui suit :

a. A la première, entre Bien-Hoâ et Trian, il ne s'agit que d'un sable argileux, marbré de rouge, passant à une argile terreuse jaune-rosé, renfermant de menus cailloux de quartz, puis d'un grès ferrugineux à éléments de dacite (quelques décimètres). La coupe se termine par une zone à concrétions ferrugineuses;

b. à la seconde, au col situé à 3 km avant Trian, le niveau inférieur, formé d'argiles jaune-rosé, supporte une formation « latéritique » dure, à trame ferrugineuse, vacuolaire; les vacuoles correspondent aux sections de canaux orientés d'ordinaire horizontalement : les parois de certains d'entre eux sont lisses, comme si elles avaient été cimentées, aussi évoque-t-on des galeries de termites, ainsi que l'a suggéré M. H. Erhart en Afrique (2). D'autres, en moins grand nombre, sont verticales ou obliques; de petites racines y ont trouvé une voie de cheminement aisée. Les zones superficielles de la coupe sont terreuses, bourrées de concrétions sphériques ressemblant à s'y méprendre à des oolithes, et de très faible diamètre. De menus grains de quartz sont visibles dans ce sol;

c. aux chutes de Trian, le bien-hoâ ferrugineux, dur et vacuolaire, repose directement sur les schistes intacts du Lias.

A un autre point de vue, mentionnons que, sur les plateaux de Dalat et de Djiring-Dran, entre 1000 et 1500 m d'altitude, les granites s'altèrent

en une argile sableuse rose-rouge, atteignant jusqu'à 70 m d'épaisseur, tandis qu'au bord de la mer, à Nha-Trang par exemple, il s'agit plutôt d'une mince arène dont les débris sont peu attaqués chimiquement, sans argile [3].

En résumé, dans les parties de la Péninsule indochinoise que nous avons parcourues, on constate, d'abord l'absence de *terra rossa* sur les calcaires du Cambodge occidental, puis l'altération du granite suivant des processus voisins de ceux qu'on observe en France et dans le bassin méditerranéen. Enfin, la formation ferrugineuse « latéritique » est rarement connue en place : outre le cas du puits de Chup, du reste discutable, l'un de nous [4] a mentionné, comme un fait assez peu répandu, de véritables latérites dans le Binh-Dinh septentrional, où elles se sont élaborées aux dépens de micaschistes.

Ainsi, le plus souvent, l'éluvion originel a-t-il été *transporté*, devenant une alluvion qui a été, par la suite, latéritisée. C'est à croire qu'un transport horizontal a été une condition nécessaire pour aboutir au résultat que nous observons : ce transport, accompagné par celui du fer colloïdal indispensable à l'élaboration de ces « latérites » et dont l'abondance ne peut s'expliquer de façon satisfaisante par la seule nature des roches du substratum, est peut-être en relation avec les phases de surrection subies par le pays au cours du Quaternaire.

Nous pensons aussi que, dans certains cas, le bien-hoâ, tout comme certaines formation latéritiques d'Afrique, doive sa structure vacuolaire à l'action des termites.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

[1] F. Blondel, *Ann. Acad. Sc. Colon.*, Paris, 5, 1932.

[2] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 805 et 966; 237, 1953, p. 431.

[3] *Voir* aussi F. Blondel, *loc. cit.*, p. 54.

[4] Ed. Saurin, *Bull. Serv. géol. Indochine*, 27, 1944, p. 172.

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des séries continentales intercalaires au Fezzan nord-occidental (Libye).* Note (*) de M. **Jean Philippe Lefranc**, transmise par M. Charles Jacob.

Au Fezzan nord-occidental, les couches continentales, intercalées entre le Paléozoïque et le Crétacé supérieur marin, montrent, sur près de 200 km de long, des séries identiques à celles qu'on connait dans le Continental intercalaire du Sahara central français. La stratigraphie détaillée de leurs différents termes est exposée ici.

Des couches de grès, de gypse et d'argile témoignent de la régression marine qui vient clore, aux confins saharo-libyens, les dépôts paléozoïques. Ainsi se termine la *série post-tassilienne* définie par Conrad Kilian [1].

Un complexe argilo-gréseux, à lits de gypse et de calcaire, s'est déposé par la suite. Malgré de brefs épisodes marins, l'ensemble mérite bien le nom de *Continental intercalaire* proposé par Conrad Kilian ([2]) au Sahara central. Plusieurs séries y ont été relevées par F. Foureau et E. Haug ([3]) et surtout par A.-F. de Lapparent et M. Lelubre ([4]), à Fort-Flatters, à Ohanet et au long de l'axe Bourar'et-Ohanet. Récemment, des débris de Vertébrés et de Végétaux fossiles, provenant des parages Ouest de l'Eg'élé-in-Azaoua, ont fourni d'intéressants éléments de datation à J.-P. Lehman ([5]), ([6]) et à E. Boureau, P. Claracq et F. Nougarède ([7]).

Au cours de plusieurs missions au Fezzan nord-occidental (1950, 1951, 1956-1957), j'ai pu me rendre compte qu'à l'Est de la frontière saharo-libyenne, des séries mieux exposées, des discordances cartographiques plus sensibles et des corrélations moins lointaines permettaient d'établir une stratigraphie détaillée.

1. La SÉRIE DE ZARZAITINE (de Lapparent et Lelubre, 1948) comprend trois formations. Elle repose en discordance cartographique sur les grès feuilletés de Tig'entourine, toit du Paléozoïque.

a. La *formation d'argiles et grès de l'Adrar Ben Dr'ich* (= Zarzaïtine inférieur) débute par 65 m d'argile sang-de-bœuf finement sableuse, se poursuit par 40 m de grès fin rougeâtre et 20 m d'argile sang-de-bœuf, et s'achève par une vingtaine de mètres de grès fin argileux alternant avec une argile sableuse vert pâle ou mauve. Le sommet correspond aux couches à Stégocéphales de l'Ouest de l'Eg'élé.

b. Les *calcaires du Zarzaïtine* (= Zarzaïtine moyen), surmontant 35 m de grès grossier et d'argile brun-rouge, alternent en minces lits gris ou blancs sur environ 10 m d'épaisseur avec des marnes vertes et lilas. Au sein des calcaires, généralement sublithographiques, on note plusieurs horizons cherteux.

c. La *formation argileuse des Tekniouine* (= Zarzaïtine supérieur), présente un faciès argilo-sableux aux dix premiers mètres, argilo-dolomitique dans les 20 m suivants et argileux à passées sablo-gréseuses pour les 40 m du sommet. Son épaisseur totale, d'environ 75 m, est certainement sous-estimée car le toit de la formation porte trace de ravinements violents.

Les trois termes de la série de Zarzaïtine, dotés d'un faible pendage général vers le Nord, forment trois falaises grossièrement parallèles, de sens Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est, et se raccordent assez bien aux falaises engendrées par les mêmes terrains à l'Ouest de l'Eg'élé. Elles n'ont pas jusqu'à présent fourni de fossiles, excepté des Végétaux silicifiés, recueillis épars sur le sol, et des fragments de coquilles de petits Lamellibranches ou d'Ostracodes, visibles dans les calcaires gris sublithographiques.

2. La SÉRIE DE TAOURATINE (de Lapparent et Lelubre, 1948) dont le grès

de base ravine généralement les argiles du Zarzaïtine supérieur, ne semble pas dépasser 80 m d'épaisseur.

a. Les 15 à 20 premiers mètres se composent d'un grès grossier tendre, fauve ou beige, à stratification entrecroisée et cailloux de quartz; admettant quelques passées d'argile lilas à mi-hauteur, le grès se réduit vers le sommet à des amas lenticulaires dans l'argile.

b. Une masse d'argile lie-de-vin ou lilas, sableuse parfois gypseuse, traversée de lits gréseux, s'observe ensuite sur 20 à 40 m suivant les points. En son milieu, un horizon de concrétions de fer et manganèse et d'argile sableuse jaune-rouille, lie-de-vin et noire, évoque un sol fossile et fournit un repère assez constant dénommé *grès ferraille.*

c. Dans les 10 à 20 m du sommet, le grès grossier, à lits de cailloux de quartz en stratification entrecroisée, réapparaît avec encore des passées argileuses, mais il est souvent remplacé par des bancs de quartzite beige clair à surface mamelonnée alternant avec l'argile lilas.

Les divers niveaux gréseux du Taouratine contiennent des débris de *Weichselia*, plante filicéenne, et la face supérieure des derniers bancs de quartzite mamelonné est riche en ossements et dents de Vertébrés (*Onchopristis*, *Lepidotus*, *Asteracanthus*, *Hybodus*, *Ceratodus*, etc.).

3. La SÉRIE DU DJOUA repose en discordance sur le toit du Taouratine préalablement entaillé par l'érosion. Son épaisseur, de l'ordre d'une cinquantaine de mètres, atteint son maximum à environ 100 km à l'Est de la frontière.

a. La formation du *calcaire isabelle* atteint rarement 10 m d'épaisseur et débute par un calcaire très détritique remaniant le Taouratine sous-jacent; quelques mètres d'argile sableuse verte viennent ensuite. Mais ces deux horizons font souvent défaut, et c'est le troisième terme de la formation, un calcaire grossier beige à grains de sable, dit *calcaire isabelle*, qui repose directement sur le grès grossier ou le quartzite mamelonné de la fin du Taouratine; des chicots de ceux-ci pointent parfois à travers le calcaire. Il n'est pas impossible, d'après la nature lithologique et les quelques Bivalves du calcaire isabelle, que celui-ci représente un bref épisode marin.

b. et *c.* Les *argiles à gypse* et les *oolithes d'I-n-Azar* représentent deux formations totalisant près de 50 m. Bien que les argiles à gypse occupent le milieu et les oolithes le sommet de la série du Djoua, il vaut mieux les étudier en même temps. On observe en effet le passage progressif du terme argilo-gypseux, à fines intercalations calcaires de plus en plus notables, à un calcaire oolithique jaune traversé de nombreux horizons d'argile gypseuse multicolore. Il y a lieu de signaler la présence d'une faune de Vertébrés (*Enchodus*, *Ancistrodon* et *Ptychodus*), différente de celle du toit de Taouratine, au tiers inférieur des argiles à gypse, l'existence de

restes de *Weichselia* au sein de petits niveaux gréseux de ces mêmes argiles, et l'apparition de nombreux exemplaires d'Exogyres (probablement *E. lateralis*) dans le calcaire oolithique jaune.

Enfin, des couches de calcaire crayeux, de calcaire dolomitique et de craie, avec la faune typique du Cénomanien supérieur marin, viennent ensuite marquer la transgression crétacée dans cette région. Ainsi commence la *série hamadienne* définie par Conrad Kilian.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) C. Kilian et X. Langlois, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 368.

(2) C. Kilian, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1931, p. 109.

(3) F. Foureau et E. Haug, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1527.

(4) A.-F. de Lapparent et M. Lelubre, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1106.

(5) J.-P. Lehman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 551.

(6) J.-P. Lehman, *Ann. Paléont.*, 43, 1957, p. 137.

(7) E. Boureau, P. Claracq et F. Nougarède, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 544.

(*Centre de Recherches Sahariennes, C. N. R. S., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le Pliocène et le Quaternaire de Rabat et Salé.*

Note (*) de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

On distingue les dépôts du Pliocène transgressif et régressif, puis de six pulsations quaternaires, dont les premières sont à des altitudes plus faibles qu'à Casablanca et plus élevées qu'à Kenitra, par suite d'une déformation épirogénique.

A Rabat et Salé on est sur le bord nord de la méséta marocaine, et le Paléozoïque arasé est couvert d'un manteau de Miocène argileux, qui s'épaissit au Nord-Est en direction du sillon sud-rifain (plaine du Rharb). Le Pliocène et le Quaternaire, dont l'étude est à l'ordre du jour (1) m'apparaissent comme suit.

Le Pliocène marin franc existe, à l'état d'argiles sableuses fossilifères, dans l'arrière-pays seulement (oued Arjet), non sur le littoral qui a été raboté. La *régression* du Pliocène supérieur a laissé divers dépôts lagunaires, et des grès-calcaires conglomératiques, fluvio-marins, qui jalonnent la progression de l'estuaire du Bou-Regreg. C'est dans ces derniers que G. Choubert et E. Ennouchi ont signalé : *Hipparion massoesylium* Pomel et *Elephas* cf. *africanavus* Aramb. On suit cette formation fluvio-marine sur la rive gauche jusqu'au douar Doum (= d. Arib), sur la rive droite à l'Ank-el-Jemel. Le retrait de la mer pliocène a été accompagné par l'édification progressive d'un réseau de dunes littorales; leurs cordons, distants de 2 km en moyenne, constituent le trait morphologique essentiel, jusqu'à 5 km du littoral actuel.

Sur ces dunes consolidées vient la *formation de la Mamora* continentale. Il s'agit d'argiles sableuses, avec lentilles de galets. La base, de teintes claires, peut être attribuée encore au Pliocène supérieur régressif. Le haut, de couleur dominante rouge, marque un changement climatique et inaugure la série des limons rouges pléistocènes; *il ravine le Pliocène supérieur*, au point de reposer parfois directement sur le Miocène (Beida-et-Touil). Pour cette raison, en accord avec R. Raynal, je parallélise la formation rouge de la Mamora avec le Moulouyen, qui est, au Maroc oriental, le premier épisode de glacis-terrasse pléistocène. On suit la formation de la Mamora jusqu'à l'Aïn-el-Aouala et au Chellah, à 3,5 km du littoral; elle forme alors le haut du plateau, relayant le Pliocène régressif.

La première transgression pléistocène, équivalant donc au Calabrien, est représentée par les grès calcaires conglomératiques du thalweg d'Aïn-el-Aouala (anciens droits de porte de Salé), formation fluvio-marine de l'estuaire du Bou-Regreg. On la voit bien mourir sur et contre la formation de la Mamora. La carrière où a été trouvé *Elephas* cf. *cromerensis* Dep. et May. est bien située dans ce Calabrien fluvio-marin. On retrouve cette formation, dans la même position stratigraphique, sous le quartier de la Résidence.

Dans la carrière Gago à Salé (370,6 × 381,6) et celle sous la cote 62 on voit, sur le Calabrien, des argiles sableuses à lentilles de galets, rouges, continentales; provenant de l'éluvion du Calabrien ([2]) elles lui sont immédiatement postérieures, et représentent le Salétien.

Le second épisode pléistocène, équivalent du Sicilien, est représenté dans les deux versants du Bou-Regreg par des formations fluvio-marines qui ravinent le Calabrien, au bas d'une marche d'escalier topographique de 15 m. C'est dans la corniche en saillie au Sud-Est de l'usine électrique de Salé qu'on voit le mieux ce ravinement, avec plage rocheuse. Sur la rive gauche, le Sicilien forme le haut de l'entablement sous le boulevard du Bou-Regreg.

Le rivage du maximum de la troisième avancée quaternaire est parfaitement conservé sous la Tour Hassan, où l'on voit la coupe d'une falaise morte dominant une plage rocheuse, un cordon littoral, des blocs éboulés de la falaise et un talus continental. On retrouve la falaise morte et la plage au Nord-Est de l'usine électrique de Salé. Je rapporte ce troisième épisode à l'Anfatien de Casablanca ([3]).

Les limons caillouteux rouges qui viennent directement au-dessus, et notamment ceux qui constituent le talus de la falaise morte, portent de belles guirlandes de solifluxion, indice d'un climat très humide. Ces limons sont dans la position du Tensiftien.

Sur le littoral même de Rabat, une étude détaillée des carrières permet de déceler un quatrième épisode quaternaire. C'est celui qu'ont décrit

G. Choubert et J. Marçais à Marie-Feuillet. A cet endroit, la plage paraît mourir à une altitude de 15-20 m. Au Fort Hervé et à la stèle du premier RCA, on a des coupes d'une côte très anfractueuse et rocheuse, sculptée dans les calcaires gréseux quaternaires (lumachelles, dunes et leurs paléosols), et comportant des formations de plage jusqu'à une vingtaine de mètres au maximum au-dessus de l'océan. Je pense qu'on suit ce quatrième épisode sur 4 km, du phare de Rabat au douar Debarh, et que c'est lui qui contenait, dans sa dune, l'Homme de Rabat signalé par J. Marçais. J'en connais également un indice dans les falaises du Bled-Jama, au Nord-Est de Salé.

Les cinquième et sixième pulsations pléistocènes sont très apparentes : d'une part l'Ouljien, dont le littoral d'avancée maximum est plusieurs fois recoupé par la falaise actuelle à Rabat, et dont la falaise morte est fraîche à Dar-es-Soltan, Témara, etc.; d'autre part, le Flandrien de + 2 m, connu à Témara-Miramar et dans le ria fossile du Bou-Regreg.

Au total, la série des pulsations quaternaires connues à Rabat et Salé est plus complète encore que celles de Casablanca, du cap Cantin et de Tanger. Comparons les altitudes actuelles des rivages de maximums sur la méséta (tableau). Il ressort une déformation épirogénique, légère : une soixantaine de mètres de dénivelée entre Casablanca et Rabat depuis le Calabrien.

	Rabat.	Casablanca.	Cap Cantin.
1. Calabrien	60 m	120 env.	> 70
2. Sicilien	40	60	> 55
3. Anfatien	25-30	30	30
4. »	15-20	20 ?	15-20
5. Ouljien	5-8	5-8	5-8
6. Flandrien	2	–	–

Ajoutons quelques mots sur la coupe du Quaternaire par l'oued Sebou entre Kenitra (Port-Lyautey) et Mehdia, vue avec F. Joly et J. Le Coz. En contraste avec celle de Rabat-Salé, elle ne montre que des dunes consolidées; leurs bases marines sont donc au voisinage du, ou sous le zéro actuel. On savait déjà que c'est le cas du Calabrien (ou Villafranchien *inférieur*) de l'oued Fouarat.

Ainsi tout se passe comme si le Quaternaire de la méséta s'ennoyait, dès Rabat, vers le sillon sud-rifain. Sa subsidence néogène s'est donc poursuivie au Quaternaire. Je pense également que la méséta s'est légèrement soulevée (1).

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) Travaux récents de P. Biberson, G. Choubert, E. Ennouchi, G. Lecointre, J. Marçais et R. Raynal.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 97.
(3) P. Biberson, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 3, 1958, p. 67.
(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 225.

(*Faculté des Sciences de Lyon et Institut scientifique chérifien.*)

GÉOLOGIE. — *Le chevauchement du subbétique au sud de Jaén* (*Andalousie*)

Note (*) de MM. **Robert Busnardo** et **José-Maria Fontboté**, présentée par M. Paul Fallot.

Des levers récents font apparaître, au Sud de Jaén, un vaste chevauchement du subbétique sur le prébétique. Le subbétique est lui-même subdivisé en trois unités tectoniques superposées. Le déplacement eut lieu vers la fin du Miocène.

Pour comprendre la géologie en apparence confuse des zones de Alcaudete, Castillo de Locubin et Fuensanta de Martos, il est nécessaire d'orienter les recherches vers l'Est, où les éléments structuraux apparaissent avec plus de clarté et de continuité. Cette dernière région, représentée par les sierras du Sud de Jaén, a déjà fait l'objet de travaux de la part de plusieurs auteurs (1). Cependant, dans l'ensemble de la transversale du prébétique et du subbétique de Jaén à Grenade, la stratigraphie restait encore imprécise et les synthèses tectoniques variées.

A l'occasion du lever régulier de la carte géologique au 1/50 000e effectué par l'un de nous (R. B.), l'ensemble du problème a été repris. Les résultats stratigraphiques nouveaux feront l'objet de Notes ultérieures. Seules les conclusions tectoniques essentielles seront abordées ici : le prébétique, ou unité inférieure A, est chevauché du Sud au Nord par trois unités (1, 2 et 3) qu'on rapportera au subbétique.

Prébétique. — Le Crétacé prébétique, sur lequel repose directement le subbétique, est représenté dans la région de Los Villares, par un Crétacé inférieur et moyen extrêmement puissant (plus de 2 000 m). Le Néocomien marno-calcaire est suivi d'un ensemble argilo-gréseux (Barrémien-Aptien), puis d'un Crétacé moyen marneux. L'ensemble pend régulièrement de 20 à 30° vers le Sud, et affleure à Los Villares, au Nord de la Pandera, et constitue le massif du Monte del Viento au Nord de Fuensanta de Martos, ce qui représente essentiellement toute la haute vallée du Rio Frio.

La même série réapparaît plus au Sud, dans le bassin de réception du Rio Ranero en amont du village de Valdepeñas de Jaén et dans la cuvette comprise entre le Puerto de la Cobertera et le Rio Valdearazo. L'ensemble, entouré de toutes parts par le Secondaire subbétique, représente une magnifique fenêtre qu'on appellera fenêtre de Valdepeñas de Jaén. Le Crétacé s'y trouve fortement écaillé.

Subbétique. — Sur le Crétacé moyen prébétique, ou localement sur l'un des termes plus inférieurs, repose le subbétique de l'*unité* 1. Il s'agit de la Montesina, masse dolomitique; de la Pandera, ensemble calcareo-dolomitique avec un niveau liasique à Ammonites au sommet; du Salto de la Yegua, du Zumbel Alto, et du massif de Los Grazales. Au Sud de la fenêtre de Valdepeñas de Jaén, l'unité 1 s'étale largement à partir du Ventisquero où la série est complète du Trias au Néocomien. Ce dernier, puissant, schisto-calcaire, différencie par son faciès l'unité 1 des autres unités.

L'*unité* 2 est composée d'éléments variés, sans continuité stratigraphique entre eux, reposant sur le Néocomien schisto-calcaire du Ventisquero (Cuerda de la Ventana, *pro parte*, Zaiguillo, Altomiro, la Cuevezuela et fenêtre de la Morenica, où les sédiments sont en ordre renversé).

Sur l'unité 2, et s'étalant vers l'Ouest, repose l'*unité* 3, caractérisée par un *Crétacé inférieur et moyen marneux et un Crétacé supérieur marno-calcaire souvent rouge, passant au Paléocène.* Vers l'Ouest, les unités 1 et 2 apparaissent en fenêtre sous l'unité 3 (Morenica, Arroyo de Cabaneros).

Front du subbétique. — Au Nord de Fuensanta de Martos, on suit parfaitement le contact anormal. Il est souligné par un liséré de Trias subbétique qui repose ici sur l'Aptien gréseux. Il passe au cortijo del Coto, descend le bord ouest du thalweg de l'Arroyo del Alamo, remonte au Nord du Cerro Gordo et de la cote 998. Il longe ensuite le Rio Umbria où le subbétique chevauche l'Albien, puis passe au Nord de la cote 1108, au Puerto Viejo (col de la route de Los Villares à Valdepeñas de Jaén), puis au Nord de la Pandera. Dans tout ce secteur, le tracé, très sinueux, du contact anormal, indique une surface de chevauchement sensiblement isoclinale par rapport aux couches du prébétique. Le contact prend ensuite une direction Sud-Nord. La série du Salto de la Yegua et de la crête Sud-Nord cotée 920, 900, 860, ..., 910, 980 (= Zumbel Alto) constituée de dolomie et de calcaire du Lias subbétique avec parfois un peu de Trias basal, repose sur des grès aptiens. Aux abords de Jaén, le matériel charrié se disloque en petites klippes, dolomitiques pour la plupart. La totalité du massif de Los Grazales est également subbétique, mais le contact anormal est ici caché par le Miocène postorogénique. Il faut cependant remarquer qu'au Nord du massif prébétique de San Cristobal, existent encore quelques lambeaux à faciès subbétique.

Déplacement et âge. — Le déplacement mesurable, entre les dernières klippes près de Jaén et l'extrémité sud de la fenêtre de Valdepeñas de Jaén, représente 18 km; il est de 20 km plus à l'Est en tenant compte des lambeaux situés au Nord de San Cristobal. Mais la continuité latérale du chevauchement et l'hétéropisme des faciès superposés imposent la notion d'une amplitude de déplacement bien plus grande.

En l'absence de Tertiaire antéorogénique dans le subbétique de la zone

de Fuensanta de Martos et de Valdepeñas de Jaén, on ne peut préciser ici l'âge du déplacement. Mais, dans la Sierra Ahillo (subbétique à l'Est d'Alcaudete), des couches à Miogypsines sont impliquées dans les écailles du massif. Par ailleurs, la transgression postorogénique est datée du Miocène supérieur par sa microfaune (2).

Ainsi le charriage paraît être ici du même âge que celui récemment étudié dans la région de Caravaca (3).

Les données nouvelles exposées ci-dessus nous permettent désormais de suivre les unités tectoniques vers l'Ouest où elles paraissaient confuses. Celles-ci, dans les deux zones, se confondent souvent avec les alignements isopiques.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) Robert Douvillé, *Esquisse géologique des Préalpes subbétiques*, *Thèse Sc.*, 1906, Paris; Moritz Blumenthal, *Eclog. geol. Helvetiæ*, 20, n° 4, 1927, p. 487-532, 1 figure, 1 carte-profils couleurs; Eduardo Alastrué y Castillo, *Bosquejo geológico de Las Cordilleras subbétices entre Iznalloz et Jaén Consejo sup. Invest. cientificas*, 1944, 159 pages, 34 figures, 20 planches photo, 1 planche coupes, 1 carte couleurs.

(2) Étudiée par J. Magné.

(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2320.

(*Laboratoire de géologie de l'Université de Lyon,*
Laboratoire de Géologie de l'Université de Grenade, Espagne.)

GÉOLOGIE. — *Rôle des eaux souterraines dans la genèse actuelle des dépôts salins en zone aride* (*Maroc pré-saharien*). Note (*) de M. **Jean Margat**, présentée par M. Paul Fallot.

Les croûtes salines répandues dans les plaines pré-sahariennes du Maroc résultent d'un processus actuel dont les facteurs climatiques, hydrogéologiques et humains sont décrits.

L'existence de dépôts salifères et de croûtes salines superficielles est un fait courant dans les plaines alluviales quaternaires de la zone pré-saharienne du Sud marocain. Il est communément admis qu'il s'agit d'un fait climatique et plusieurs auteurs (1) ont déjà montré le rôle essentiel des eaux souterraines dans leur formation. L'étude conjointe de la répartition de ces dépôts et des conditions hydrogéologiques locales dans ces régions l'a confirmé et montre qu'il s'agit d'un processus actuel dans lequel l'existence et la répartition de terrains salifères plus anciens, peu développés en ce domaine surtout paléozoïque, n'interviennent pas sensiblement.

La genèse des encroûtements salins exige la conjonction d'un facteur

général climatique avec des conditions locales morphologiques, hydrologiques et hydrogéologiques favorables. Les conditions climatiques de ces régions sont connues et assez uniformes : hauteur de pluie annuelle inférieure à 100 mm, évaporation potentielle annuelle de 2 à 5 m. L'aridité définie par le coefficient de Thornthwaite dépasse — 40. Les conditions locales sont d'ordre morphologique : bassins alluviaux plus ou moins fermés, situés dans les principales vallées; géologique : alluvions peu puissantes et fines au sommet; hydrologique : existence d'artère fluviale importante dont le régime n'est donc pas trop dégradé, mais à bilan hydraulique local déficitaire; hydrogéologique : existence d'une nappe phréatique peu profonde et à faible gradient, donc à mauvais drainage naturel, et à bilan hydrologique également déficitaire. Il a été observé que les croûtes salines sont bien développées dans les zones où la profondeur de la nappe phréatique n'excède pas 3 à 4 m. Ces conditions sont le mieux réunies dans les vallées du Dra, du Rheris et du Ziz, compartimentées en nombreux bassins alluviaux quasi indépendants.

Le fort déficit du bilan hydraulique de surface et du sous-sol, qui est toujours dû en dernière analyse à l'évaporation, a pour effet, quelle que soit la teneur en sels des eaux d'apport — surtout celles des crues (de 0,2 à 1 g/l) — une concentration progressive de l'ensemble du terrain et de l'eau qu'il contient.

Cette concentration est la résultante d'un cycle du sel entre l'eau et le terrain, régi par les régimes saisonnier et interannuel des apports d'eau superficielle et des mouvements verticaux de la nappe, comportant des précipitations et dissolutions successives ([2]), et par l'écoulement de la nappe.

Ce processus entraîne :

1° Une concentration rapide de l'eau des nappes de l'amont vers l'aval. Sur quelques kilomètres, on observe des concentrations croissant de 1 à plusieurs dizaines de grammes par litre; l'eau la plus concentrée observée (vallée du Ziz) a pour composition (en milligrammes par litre) : Ca, 750; Mg, 3 875; Na, 17 542; Cl, 29 300; SO_4, 13 201; CO_3, 218; résidu sec, 67 084.

2° La précipitation dans le terrain aquifère des sels dont la limite de saturation est atteinte, surtout le gypse.

3° Un encroûtement salin de la surface par ascension capillaire et évaporation totale de l'eau : ClNa est alors, comme dans l'eau, le sel prédominant. C'est pourquoi on observe, d'une part des alluvions (limons argileux) gypsifères, pauvres en Cl Na, et, d'autre part, une croûte saline superficielle (« Solontchak ») contenant jusqu'à 20 % de sels solubles en poids, et riche en ClNa (jusqu'à 85 % des sels en poids).

L'observation piézométrique des nappes dans les zones sans exutoire et non irriguées a montré que la décharge sous le seul effet de la remontée capillaire et de l'évaporation se produit de mai-juin à septembre-octobre

et qu'elle est de 0,2 à 1 m. Cela correspond à une perte d'eau de l'ordre de 10 000 à 50 000 m^3/km^2 et à un apport de sel en surface de l'ordre de 1 à 10 t/ha. (Zone en aval de la palmeraie du Tafilalt où la concentration de l'eau dépasse 20 g/l.)

L'intervention humaine joue enfin un rôle déterminant. Les plaines alluviales de ces régions incluent en effet les principales palmeraies. Dans ces périmètres irrigués le plus souvent par épandage d'eaux de crue selon des modules très élevés (jusqu'à 30 l/s/ha) le lessivage du sol empêche la formation d'une croûte saline (ou détruit les encroûtements salins formés en saison sèche) et stabilise la salinité de l'eau de la nappe qui varie suivant des régimes saisonnier et interannuel, mais demeure constante en période d'étiage. Cet équilibre a pour corollaire une accentuation du processus de concentration à l'extérieur du périmètre irrigué où s'accumule finalement le sel apporté par les épandages. Les croûtes salines les plus développées s'observent effectivement à la périphérie et surtout à l'aval des principales palmeraies situées en bassin semi-fermé, telles que le Ktaoua (O. Dra) ou le Tafilalt. On estime que l'apport annuel de sels dans la plaine du Tafilalt par l'épandage des eaux du Ziz et du Rheris est de l'ordre de 30 à 50 milliers de tonnes par an (1 à 4 t/ha dans le périmètre irrigué); ces chiffres sont à rapprocher de ceux indiqués plus haut : les quantités de sels accumulées en aval correspondent sensiblement à celles apportées en amont par les épandages. La nappe phréatique est donc essentiellement un agent de transport des sels.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) A. F. Lebedeff, *First Int. Cong. of soil Sc. Proceedings*, **1**, p. 459-494; J. H. Durand, *Étude géologique, hydrogéologique et pédologique des croûtes en Algérie*, 1953.

(2) J. Margat et A. Martin, *Un. Géod. Géoph. Int. C. R. Ass. Gén. Rome*, **2**, 1954, p. 72-84.

GRAVIMÉTRIE. — *Sur la profondeur d'un corps produisant une anomalie gravimétrique. Erratum* à une Note de M. **Jean Coulomb** (1), présenté par M. Charles Maurain.

Par suite d'une erreur de transcription, sur laquelle M. V. Baranov a bien voulu attirer mon attention, et dont je m'excuse, les coefficients des inégalités nouvelles doivent être rectifiés comme suit : 12/5 *au lieu de* 9/8, 9/8 *au lieu de* 3/5.

(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 719.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la diffusion atmosphérique des particules.* Note (*) de M. **Joseph Saissac**, transmise par M. André Danjon.

Une solution de l'équation de diffusion homogène et anisotrope dans le cas d'une émission continue au-dessus du sol est vérifiée expérimentalement par une méthode photométrique,

1. La diffusion homogène et anisotrope de particules émises par une source quasi ponctuelle, à débit constant, située à une certaine hauteur au-dessus du sol, a fait l'objet d'une étude théorique de O. F. T. Roberts en 1923 (1). Partant de l'équation générale de diffusion, cet auteur a obtenu l'expression suivante pour la concentration X en chaque point,

$$(1)\qquad X(x, y, z)=\frac{Q}{4\pi x(K_y K_z)^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\frac{\overline{u}}{4x}\left(\frac{y^2}{K_y}+\frac{z^2}{K_z}\right)\right],$$

les coordonnées x, y, z étant définies sur un système d'axes dont l'origine coïncide avec la source, où l'axe Ox est parallèle au vent moyen (horizontal) de module $\overline{u}$ et où l'axe Oz est vertical. Q désigne le débit en masse de la source. K_y et K_z, diffusivités relatives aux directions respectives Oy et Oz sont posées constantes.

Cette forme a été depuis lors fortement critiquée et précisément à cause de l'hypothèse des diffusivités constantes, que l'expérience ne vérifie pas. Or l'équation de diffusion reste valable si les diffusivités dépendent du temps ou de toute fonction du temps seul, comme $x=\overline{u}t$. En application de cette remarque faite dans des articles antérieurs (2) et (3), j'ai proposé la solution suivante

$$(2)\qquad X(x, y, z)=\frac{Q}{4\pi(\lambda_y\lambda_z)^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\frac{\overline{u}}{4}\left(\frac{y^2}{\lambda_y}+\frac{z^2}{\lambda_z}\right)\right],$$

où λ_y et λ_z sont des fonctions de x seul, et qui vérifie l'équation de diffusion par les relations

$$(3)\qquad K_y=\frac{d\lambda_y}{dx},\qquad K_z=\frac{d\lambda_z}{dx}.$$

2. Je me suis proposé d'établir expérimentalement la validité de la formule (2). Dans ce but j'ai procédé à des émissions de fumée. Celle-ci est produite par la combustion d'un mélange contenant son propre comburant, ce qui rend le débit pratiquement indépendant des apports irréguliers d'oxygène naturel. Dans les expériences que j'ai effectuées la source est située à 32 m au-dessus d'un sol plat et dégagé. La finesse des particules de fumée est telle que leur chute propre est pratiquement indécelable. Le nuage oblong ainsi obtenu est photographié de profil, à grande distance et avec un faible champ

angulaire, l'axe optique de l'appareil étant sensiblement perpendiculaire à la direction du vent moyen et très faiblement incliné sur l'horizontale. Le temps de pose est de 5 mn environ.

3. Pour interpréter la photographie, la « théorie de l'opacité » établie par Roberts ([1]) dans le seul but d'expliquer l'existence d'un contour visible peut être utilisée moyennant des conditions essentielles :

— l'absorption optique par les particules est non sélective;

— il y a quasi-réciprocité temps-éclairement dans les fluctuations imputables aux déplacements de la fumée;

— la concentration instantanée des particules est assez petite pour que la probabilité de superposition de plusieurs particules sur le même trajet optique demeure négligeable;

— la brillance du fond est invariable pendant la durée de la pose ainsi que la transparence de l'atmosphère entre le nuage de fumée et l'appareil;

— l'émulsion employée est douée d'un grand contraste et le choix de l'ouverture et des filtres atténuateurs est tel que les densités optiques du négatif sont situées dans la partie rectiligne de la caractéristique.

La densité optique $\delta(x, z)$ du négatif est déterminée point par point au microphotomètre. δ' étant la densité qui existerait au même point en l'absence de fumée, on montre que

$$c(\delta'-\delta)=\int_{-\infty}^{+\infty} X(x, y, z)\,dy=\frac{Q}{2(\pi\overline{u}\lambda_z)^{\frac{1}{2}}}\exp\left(-\frac{\overline{u}}{4}\frac{z^2}{\lambda_z}\right), \tag{4}$$

où c est un coefficient constant. L'analyse est effectuée suivant des sections rectilignes parallèles à la direction image de la verticale. Si les conditions photographiques dont résulte δ', et notamment la brillance du fond, accusent une faible variation continue suivant la verticale (cas d'un ciel uniformément couvert ou d'un ciel complètement dégagé) le champ de δ' peut être obtenu le plus souvent par de simples interpolations.

4. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

1° Si les périodes de balancement du nuage de fumée sont, comme c'est le cas le plus fréquent, d'un ordre de grandeur inférieur au temps d'intégration (5 mn), l'image moyenne a un aspect symétrique par rapport à l'image de Ox.

2° Le diagramme obtenu pour chaque section en portant en abscisse z^2 et en ordonnée $\log(\delta'-\delta)$ offre des points sur lesquels une droite est ajustable, ce qui confirme la partie exponentielle de la forme (4) et par conséquent de la forme (2).

3° La pente de chaque droite permet le calcul de

$$\lambda_z=-\frac{\overline{u}}{4}\frac{dz^2}{d[\mathrm{Log}(\delta'-\delta)]} \tag{5}$$

et le diagramme obtenu en portant en abscisse $\log \lambda_z$ et en ordonnée $\log[\text{maximum de } (\delta' - \delta)]$ offre des points alignés sur une droite de pente $-1/2$ (*fig.* 1). Ce résultat confirme la partie monominale (en $\lambda_z^{-1/2}$) des formes (4) et (2).

4° La quantité totale des particules correspondant à une section donnée pouvant être exprimée par $q = \int_{(L)} (\delta' - \delta)\, dz$ où (L) est une longueur aux bouts de laquelle $(\delta' - \delta)$ est pratiquement nul, on constate que q croît d'abord avec x puis devient constant à partir d'une certaine distance de la source (*fig.* 2). L'insuffisance apparente de q au voisinage de la source peut s'expliquer par l'existence dans ces régions de grandes concentrations instantanées de particules donnant lieu à des nombreuses superpositions de particules sur le même trajet optique.

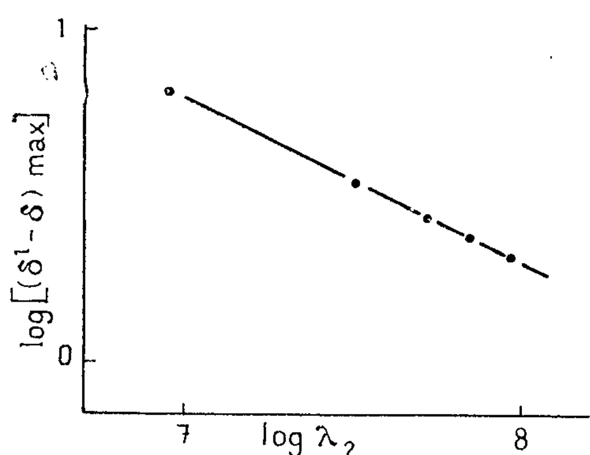


Fig. 1.

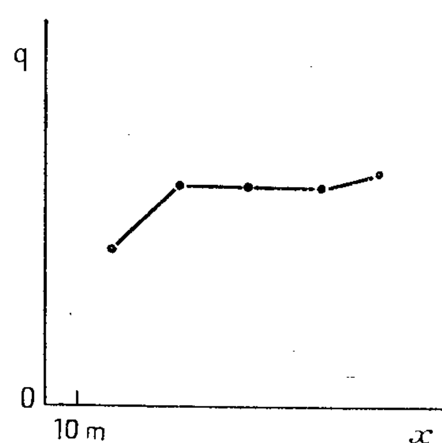


Fig. 2.

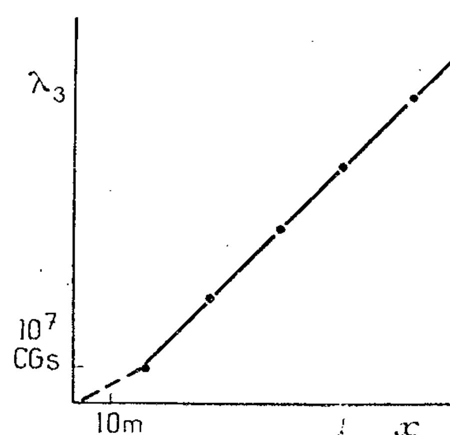


Fig. 3.

5° Le diagramme $\lambda_z(x)$ fait ressortir l'existence d'une partie linéaire à compter d'une certaine distance de la source, ce qui établit que, dans ces régions, K_z défini par (3) est constant (*fig.* 3). Ce résultat est à rapprocher de la théorie statistique de G. I. Taylor ([4]) qui est d'une essence complètement différente de celle de Roberts et qui prévoit que pour les grands intervalles d'autocorrélation des vitesses turbulentes la variance des déplacements turbulents exprimée en fonction de cet intervalle tend vers une asymptote rectiligne. En effet l'assimilation de l'expression $\bar{u}X/Q$ tirée de la formule (2) à une fonction de répartition normale à deux variables, y et z, entre lesquelles le coefficient de corrélation est nul, fait apparaître des relations simples avec les variances de y et z,

$$(6) \qquad \lambda_y = \frac{\bar{u}}{2}\sigma_y^2, \qquad \lambda_3 = \frac{\bar{u}}{2}\sigma_z^2.$$

Les diagrammes des figures jointes sont relatifs à une même expérience prise parmi les meilleurs exemples.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

([1]) O. F. T. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 104, 1923, p. 640.

([2]) J. SAISSAC, *J. Scient. Météor.*, **26**, 1955, p. 227.
([3]) J. SAISSAC, *La Météorologie*, 1955, p. 151.
([4]) G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, A, **151**, 1935, p. 421.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

BOTANIQUE TROPICALE. — *Recherches sur les Meliaceæ : le* Capuronianthus, *genre nouveau endémique à Madagascar, type de la tribu des* Capuronianthеæ *trib. nov., sous-famille des* Carapoideæ *subf. nov.* Note de M. **JEAN F. LEROY**, présentée par M. Henri Humbert.

Une plante d'un extrême intérêt scientifique a été récoltée, en 1952, dans la forêt xérophile des environs de Tuléar, par le Service des Eaux et Forêts de la Grande Ile. Elle a été retrouvée depuis sur les calcaires éocènes des Plateaux, dans le Bassin de la Basse Menarandra (Capuron, 1955) et dans le « Bush » du Pays Androy (Capuron et Service des Eaux et Forêts, 1953, 1954). C'est un bel arbre de 15-20 m de haut, parfois plus petit, à écorce écailleuse, à fruits noirs capsularoïdes de quelques centimètres de diamètre, à feuilles persistantes. Son aire semble bien localisée dans le domaine du Sud-Ouest, la *Brousse à Euphorbes et Didierea* dont on sait qu'elle se caractérise par une très grande sécheresse et par la nature primitive d'une bonne partie de sa végétation (travaux de Perrier, de Humbert). Je me propose ici, d'abord, de définir la plante en cause, de la situer ensuite dans la classification, finalement d'évoquer brièvement la signification qu'on est en droit de lui prêter sur le plan morphologique aussi bien que géographique ou écologique.

Capuronianthus gen. nov. ([1]). — Sepala 4, imbricata. Petala 4, contorta. Tubus stamineus cylindricus v. urceolaris, 8-lobus, lobis 2-dentatis; antheræ subsessiles, inclusæ. Discus crassus, annularis, ovario basi adnatus. Ovarium 2-(3-) loculare, in disco sessile; stylus brevis; stigma capitatum, non discoideum; ovula anatropa, in loculis 2-(-4), biseriata, superposita. Fructus capsularis plus minusve drupaceus (1-) 2-(3-) locularis, septicidus, septis tenuibus, membranaceis, non evanidis. Semina 1-5, exalbuminosa, exarillata, pressione plus minusve angulosa, dorso convexa, testa dura; cotyledones crassæ, superpositæ v. laterales, plus minusve conferruminatæ; radicula brevissima, superficialis, supera v. ventralis. Arbores glaberrimæ, foliis plerumque imparipinnatis, (2-) 4 (-6) folioliis. (Typus : 10 687-S. F., Herbier Muséum, Paris.)

Cette description montre sans doute que le *Capuronianthus* est un genre extrêmement distinct de tous les genres connus de Méliacées, mais, d'autre part, elle découvre avec non moins de force une parenté des plus rares : sans la moindre hésitation, il faut en effet intégrer le *Capuronianthus* au

phylum des *Carapa-Xylocarpus* dont il a tous les traits essentiels. Mais quelles sont les affinités de ce groupe de genres ? Bentham et Hooker, suivant en cela l'exemple donné par Adrien de Jussieu (1830), classaient le *Carapa* dans les *Trichilieæ*. A cette conception s'oppose C. de Candolle (1878) pour qui le *Carapa* est une *Swietenieæ*. Mais Harms, dans son récent Traité (1940) rejette cette vue : dans son système, les *Carapeæ* (*Carapa*, *Xylocarpus*) prennent place au sein de la sous-famille des *Melioideæ*, laquelle se trouve associée à deux autres, *Cedreloideæ* et *Swietenioideæ*, pour couvrir l'ensemble de la famille. Ces sous-familles, pense Harms, sont si parfaitement séparées qu'on pourrait les élever au rang de familles distinctes sans difficultés.

Cette dernière position ne me paraît pas fondée. En fait l'analyse morphologique montre que les *Carapeæ* ne sont ni des *Swietenioideæ* (dont elles sont cependant très proches), ni des *Melioideæ*, mais qu'elles représentent une sous-famille distincte dont voici la diagnose différentielle :

Carapoideæ (gen. *Carapa*, *Xylocarpus*, *Capuronianthus*) : fl. 4-mères (5-mères dans une section de *Carapa*); pétales tordus, filets staminaux soudés en une couronne, à anthères incluses, à lobes entre les anthères; déhiscence septicide parfaite ou imparfaite, avec maintien en place des cloisons et des placentas (sorte de columelle) ou non; graines non ailées, 1-8 par loge, 1-25 ou plus par fruit, anguleuses, à tégument externe épais, dur; pas d'albumen; radicule dorsale ou ventrale ou subapicale, superficielle, peu distincte. Plantes glabres à feuilles persistantes, simplement pennées.

Cette sous-famille se subdivise tout naturellement en deux tribus : 1° les *Carapeæ* des auteurs (stigmate pelté, ovaire 4-5 loges, 2-8 ovulées, grosses capsules à déhiscence septicide, à 8-25 graines ou plus); les *Capuronianthеæ* trib. nov. (stigmate capité, non pelté; ovaire généralement à 2 loges, loges généralement 2-ovulées, à cloisons membraneuses, mais persistantes (sorte de columelle). Petites capsules drupacées à 1-5 graines, souvent 2; à épicarpe indéhiscent, à endocarpe septicide. Les *Carapeæ* sont représentées à Madagascar par deux espèces non endémiques de *Xylocarpus*, genre de petits arbres de la Mangrove propre à l'Océan Indien (Afrique orientale incluse). Les *Carapa* s'étendent de l'Amérique à l'Afrique tropicale; ils habitent généralement les endroits humides, le bord des marigots, les galeries forestières. Le *Capuronianthus* ([2]) s'est adapté à un milieu écologique bien différent. Comme les deux autres genres, il est à feuilles persistantes, mais il croît dans la forêt claire, xérophile. Au point de vue évolutif il représente un engagement bien différent de celui des *Carapeæ*, la déhiscence septicide semble corrélative du grand nombre et de la grande taille des graines. Chez le *Capuronianthus*, le fruit est petit, les graines également petites et considérablement réduites en

nombre; le fruit n'est pas déhiscent ou ne l'est qu'à demi. Il est remarquable de constater que la sous-famille des *Swietenioideæ* (*Neobeguea*) et celle des *Carapoideæ* sont représentées à Madagascar, l'une et l'autre, par un genre endémique xérophile présentant plusieurs caractères de grande évolution, notamment la réduction de taille du fruit, la réduction du nombre de loges et d'ovules. Ainsi, par l'intermédiaire des genres *Neobeguea* et *Capuronianthus*, les deux sous-familles se trouvent étroitement rapprochées, qu'il s'agisse de la Morphologie, de la Géographie ou de l'Écologie.

(1) En l'honneur de R. Capuron qui se consacre depuis des années, avec un zèle des plus efficaces, à l'exploration des forêts malgaches. La seule espèce connue sera nommée *Capuronianthus mahafalensis*.

(2) La structure du bois n'offre pas de caractères sensiblement différents chez les *Xylocarpus* d'une part, les *Carapa* d'autre part. Par contre, elle se révèle assez particulière chez le *Capuronianthus* (parenchyme associé aux pores ou quelque peu dispersé avec nombreux cristaux, anneaux d'accroissement marqués non par des couches de parenchyme, mais par l'épaisseur des parois fibreuses et souvent par la présence de fibres gélatineuses dans le bois initial, rayons assez souvent subhomogènes).

MYCOLOGIE. — *Sur les asques de Nectriales, et l'existence de Pléosporales nectrioïdes.* Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

On sait que l'ancien ordre des Hypocréales a été démembré, par la séparation des Nectriales, des Clavicipitales, des Hyponectriacées et des Polystigmacées. Mais il reste à fixer la position de ces divers groupes, en fonction des idées modernes sur la systématique des Pyrénomycètes, selon lesquelles on doit distinguer : *a.* des Pyrénomycètes *Ascoloculaires* (Nannfeldt), qui sont aussi généralement, d'après leurs asques, des *Bituniqués* (Luttrell; déhiscence avec *Jack in box*) et des *Nassascés* (Chadefaud; appareil apical sans anneau, mais avec *nasse apicale*); *b.* des Pyrénomycètes *Ascohyméniaux* (Nannfeldt), qui sont aussi des *Unituniqués* (Luttrell; pas de *Jack in box*) et des *Annellascés* (Chadefaud; appareil apical avec *anneau apical* tantôt *chitinoïde* : série des *Diaporthales*, tantôt *amyloïde* : série des *Diatrypales*, tantôt remplacé par un *bouchon apical* volumineux : série des *Clavicipitales*).

En fonction de cette classification, la position systématique des *Clavicipitales* est immédiatement donnée. Les *Hyponectriacées*, à anneau amyloïde (parfois nul), se placent près des *Diatrypales*. On ne sait encore au juste que faire des *Polystigmacées*. Quant aux *Nectriales*, elles sont généralement rangées parmi les Ascohyméniaux ou, ce qui revient au même, les Bituniqués (Nannfeldt, Gäumann, F. Moreau), mais il subsiste à ce sujet quelque doute, notamment du fait qu'on a décrit dans leurs périthèces, au lieu

de paraphyses typiques, ascendantes, des « pseudo-paraphyses » descendantes, accrochées au plafond des cavités périthéciales, comme celles des Ascoloculaires-Pléosporales (Luttrell, 1944; Miller, 1949; Doguet, 1956) ([1]). Ce dernier auteur, après une étude soignée du développement des *Neocosmospora* et d'un *Creopus*, n'ose d'ailleurs trop affirmer s'il est du type ascoloculaire ou ascohyménial.

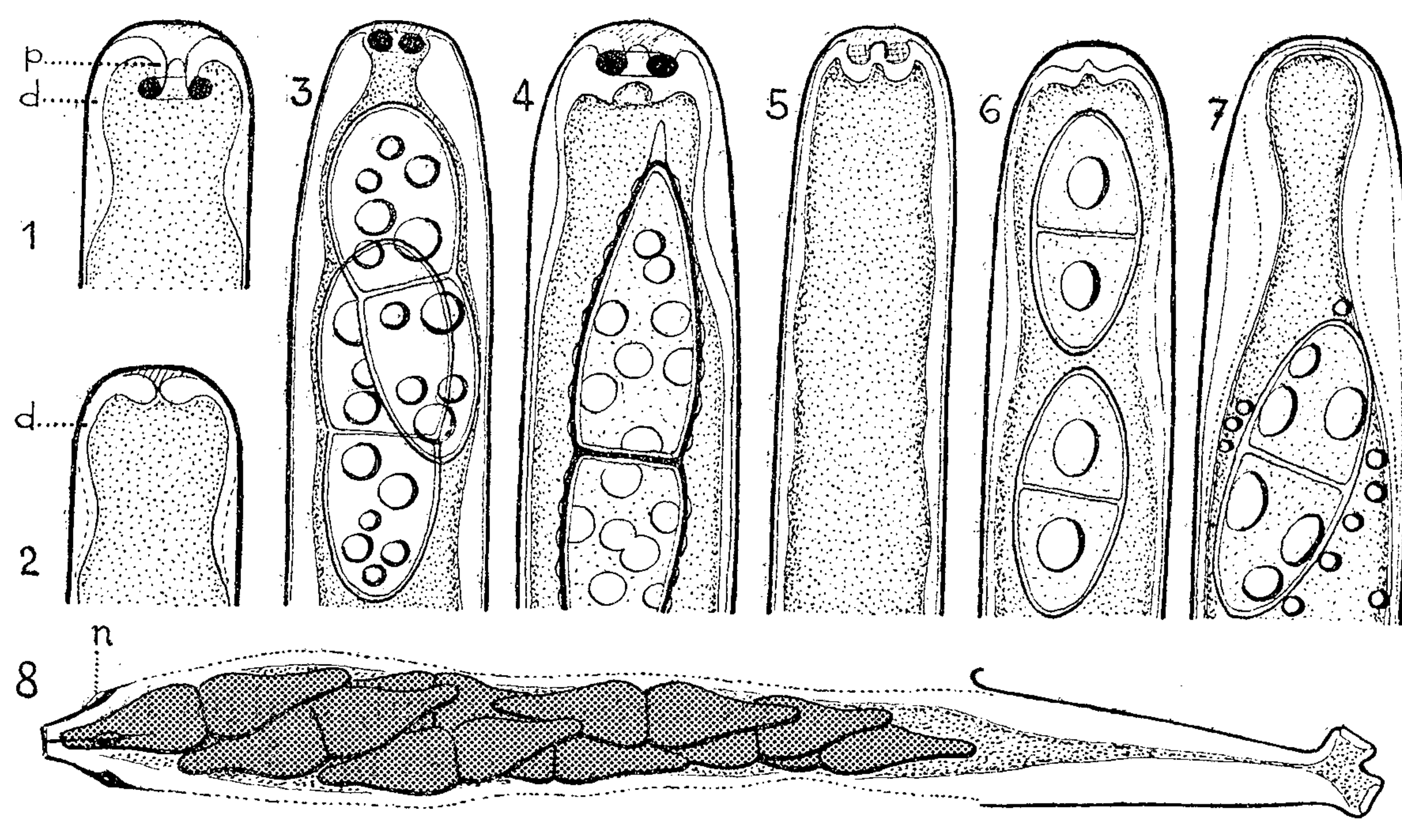


Fig. 1 à 8. — Les asques des Nectriales (1 à 7) et des Pléosporales nectrioïdes (8).

1. *Schéma fondamental* de l'asque des Nectriales, du type *annellascé* : tunique externe (en noir); tunique interne (en blanc) non séparable de l'externe; dôme apical (*d*) avec oculus entouré d'un épaississement péri-oculaire (*p*), saillant dans la cavité de l'asque; anneau apical (en noir) différencié dans cet épaississement, et chitinoïde; coussinet apical (hachuré) coiffant l'oculus, et prolongé dans celui-ci par un manubrium; 2. réduction au *type fruste* : coussinet et manubrium rudimentaire (en fait, indistinct); épaississement péri-oculaire seulement indiqué; pas d'anneau dans cet épaississement; 3. *Nectria coryli* Fuckel; 4. *Hypomyces aurantius* (Pers.); 5. *Hypocrea incarnata*. Pat : asque jeune, avec anneau apical faiblement différencié; 6. *Idem* : asque adulte, avec anneau résorbé; 7. *Nectria aquifolii* (Fr.); 8. la Pléosporale nectrioïde « Padouk » : asque avec nasse apicale (*n*) et *Jack in box*; épiplasme riche en glycogène; base dangeardienne typique.

Fig. 4 à 6, d'après des échantillons de l'Herbier du Laboratoire de Cryptogamie du Muséum; fig. 8, d'après une culture de Mme J. Nicot, au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum.

Pour éclaircir un peu la question, j'ai entrepris une étude détaillée des asques de diverses *Nectriales*, et de leur appareil apical, ce qui m'a conduit aux conclusions suivantes (*fig.* 1 à 8) ([2]) :

a. Les *Nectriales vraies* sont des Pyrénomycètes *annellascés* (= unituniqués, et très probablement ascohyméniaux) de la série des *Diaporthales*, laquelle comprend les Diaporthales elles-mêmes, les Sordariales et les Nectriales ([3]). En principe, leur appareil apical comporte, en effet : 1° un dôme apical, perforé d'un oculus, autour duquel il forme un épaississement péri-oculaire, saillant dans la cavité de l'asque; 2° sur l'oculus, un coussinet apical, avec manubrium; 3° différencié dans l'épaississement péri-oculaire,

un *anneau chitinoïde*, colorable au rouge Congo et à l'encre stylographique noire (*fig.* 1). Cette structure se retrouve chez le *Nectria coryli* Fuckel (*fig.* 3), et mieux encore chez l'*Hypomyces aurantius* (Pers.) (*fig.* 4). Mais d'autres espèces, sans doute du fait d'une évolution régressive, ont un appareil apical plus simple, sans anneau, avec oculus et épaississement péri-oculaire réduits, sous un coussinet rudimentaire ou indiscernable (*fig.* 2). Ce type fruste (analogue à celui des *Glomerella* et des *Tympanis*) s'observe de façon remarquable chez l'*Hypocrea incarnata* Pat., dont les asques jeunes ont encore un anneau, mais qui demeure imparfait, faiblement chitinoïde (*fig.* 5) et ensuite disparaît (*fig.* 6). Chez d'autres espèces encore, notamment *Nectria cinnabarina*, *N. aquifolii* (Fr.) et les *Gibberella*, probablement par suite d'une évolution régressive poussée à l'extrême, il n'y a plus que le dôme apical, sans oculus, ni épaississement péri-oculaire, ni anneau, ni coussinet (*fig.* 8), ce qui donne un appareil apical aussi simplifié que celui des Érysiphacées, que j'ai décrit autrefois.

b. Les *Hyponectriales* (= Hyponectriacées), à *anneau apical amyloïde*, appartiennent au contraire à la série des *Diatrypales*, laquelle comprend les Diatrypales elles-mêmes, les Xylariales et les Hyponectriales.

c. En outre, il y a des *Pléosporales nectrioïdes* qui, malgré leur aspect de Nectriales, sont des Pyrénomycètes nassascés (= bituniqués, donc très probablement ascoloculaires), et non pas annellascés, comme les Nectriales vraies et les Hyponectriales. J'en connais actuellement au moins deux espèces, l'une et l'autre à périthèces libres, uniloculaires, de couleur ferrugineuse, sphériques, d'environ 0,2 mm, sans col distinct, et à asques pourvus d'une nasse apicale typique, à quatre baguettes, avec déhiscence du type *Jack in box* : 1° le prétendu « *Nectria scolécosporé* » dont j'ai décrit les asques dans mon Mémoire de 1942 (périthèces glabres; ascospores longuement fusiformes, incolores, à dix cloisons transversales environ; bois pourrissant, en forêt; environs de Beauvais); 2° le « Champignon Padouk », qui est peut-être (?) le *Nectria* (*Letendrea*) *helminthicola* (B. et Br.) (périthèces très velus; ascospores bicellulaires, brun clair; isolé par Mme J. Nicot, au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum, à partir de bois de Padouk (4) peint et moisi, provenant du Congo).

L'existence de *Pléosporales nectrioïdes*, évidemment très éloignées des Nectriales vraies, confirme que le type nectrioïde ne caractérise pas un groupe défini, et qu'il a été acquis, par *convergence*, par des Pyrénomycètes n'ayant entre eux aucune parenté.

(1) E. S. Luttrell, *Bull. Torrey Bot. Club*, 71, 1944, p. 599-619; J. H. Miller, *Mycologia*, 41, 1949, p. 99-127; G. Doguet, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1956, p. 353-370, et *Bull. Soc. Mycol. de France*, 73, 1957, p. 144-164.

(2) Pour ce qui suit, se référer à : M. Chadefaud, *Rev. de Mycologie*, 7, 1942, p. 57-88;

Bull. Soc. Bot. de France, **93**, 1946, p. 128 (nasse apicale); *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 513 (*Hypocopra*); *Ibid.*, **238**, 1954, p. 1445 (Érysiphacées); *Bull. Soc. Mycol. de France*, **71**, 1955, p. 325-337; *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1813 (Diatrypales); *Ibid.*, **244**, 1957, p. 2415 (Sordariales; en coll. avec Mme J. Nicot).

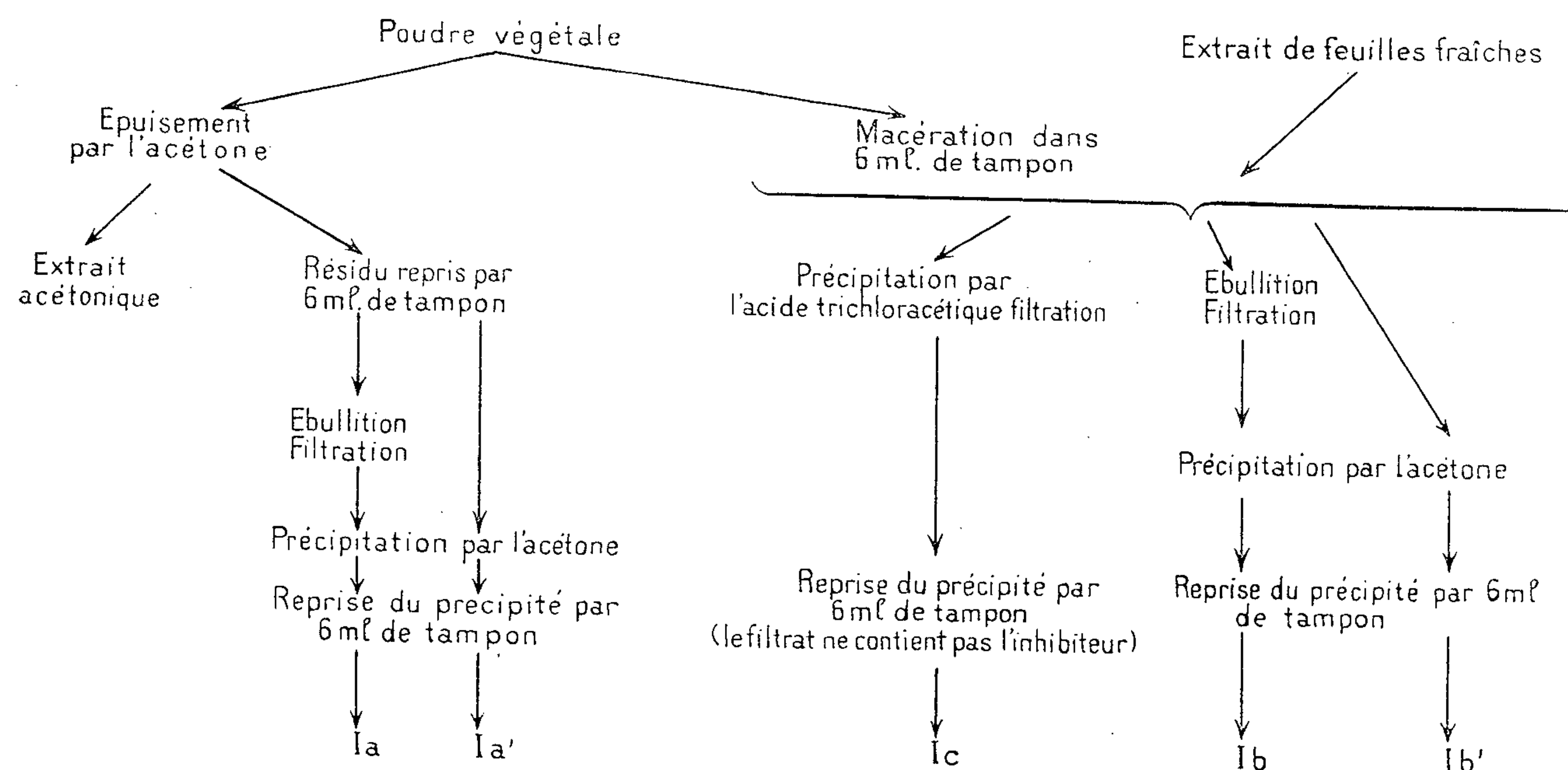
(3) Si les Nectriales sont bien *Ascohyméniales*, leurs paraphyses, bien que descendantes, sont des paraphyses vraies (d'origine ascothéciale), non des pseudo-paraphyses (d'origine ascostromatique). L'ascothécie, caractéristique des Ascohyméniaux, est le follicule qui, engendré par le pied des archicarpes, enveloppe d'abord ceux-ci, ensuite le centre à asque qui en dérive (*voir* M. Chadefaud, *Biol. des Champignons*, Paris, Gallimard, 1944, p. 123).

(4) Le Padouk est le *Pterocarpus macrocarpus* (Légumineuses). M. Colin Booth (de Kew, *in litt.*) est d'avis que le « Champignon Padouk », que lui a montré Mme J. Nicot, doit être au moins proche du *Letendrea helminthicola*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence d'un inhibiteur de l'auxine-oxydase du Pois, dans les extraits de feuilles de Tabac ou de Pomme de terre.* Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Tang et Bonner (1) ont montré l'existence d'un inhibiteur du système enzymatique oxydant l'acide indol-3-acétique (AIA), dans divers tissus végétaux tels que : épicotyles de Pois étiolés, racines et épicotyles d'Avoine, racines de Carottes, feuilles d'Épinard, de Chou, de Laitue. De même, Gortner et Kent (2) signalent un inhibiteur de l'AIA-oxydase chez l'Ananas. Enfin, Stutz (3) a trouvé un inhibiteur de l'enzyme chez le Lupin.

Tableau I.



Nous avons essayé de voir si les extraits de feuilles de Tabac et de Pomme de terre, qui ne manifestent pas l'activité d'une auxine-oxydase, ne contiennent pas un inhibiteur de cette enzyme (4). Nous avons utilisé, soit des extraits bruts de feuilles fraîches de Tabac ou de Pomme de terre, soit des macérations de poudre végétale dans des quantités adéquates de

tampon phosphate de Michaélis, de pH 6,1 (tableau I). Les épicotyles de Pois étiolé servent de source d'enzyme. La technique utilisée est indiquée dans une Note précédente [4].

Ces extraits, crus ou bouillis, de Solanées, *inhibent totalement* l'AIA-oxydase du Pois :

TABLEAU II.

	Extrait de Pois.	Extrait de Pois + inhibiteur du Tabac.
Absorption propre [a] µl d'oxygène en 90 mn......	19	6,5
» totale [a] µl d'oxygène en 90 mn......	63,5	6,5
» due à l'AIA oxydase : µl d'oxygène.....	44,5	0

[a] Absorption propre = absorption de l'extrait en l'absence d'AIA; absorption totale = absorption de l'extrait en présence d'AIA.

On pouvait penser tout d'abord que l'inhibition provenait des substances qui, chez les Solanées, détruisent l'AIA [4]; mais les poudres végétales épuisées par l'acétone gardent leur activité inhibitrice, alors qu'elles n'ont plus aucune action sur l'AIA. Cette substance inhibitrice est donc, d'une part insoluble dans l'acétone, d'autre part thermostable, ce qui permet d'utiliser divers procédés pour sa préparation (tableau I).

L'étude de l'action des diverses fractions : I *a*, I *a'*, I *b*, I *b'*, I *c* sur les extraits bruts d'épicotyles de Pois étiolés a été suivie à l'appareil de Warburg; la plupart des expériences ont été faites avec addition au mélange réactionnel d'un même volume de solution de chlorure de manganèse (5.10^{-4} M) et de 2.4-dichlorophénol (2.4-DCP, 5.10^{-4} M), substances exaltant fortement l'activité de l'AIA-oxydase [3], [6].

(I *c*) ne montre pas de propriétés inhibitrices lorsque le précipité obtenu par addition d'acide trichloracétique est repris par 6 ml de tampon, mais, en réduisant à 1 ou 2 ml la quantité de tampon, l'inhibition apparaît.

I *a*, I *a'*, I *b*, I *b'* ont même activité et les propriétés suivantes semblables :

1° La substance inhibitrice est thermostable : une ébullition prolongée (20 à 120 mn) ne la détruit pas.

2° Elle est insoluble dans l'acétone, l'alcool absolu et l'éther; soluble dans le tampon phosphate de Michaélis, de pH 6,1.

3° Elle n'est pas dialysable : les extraits de feuilles de Tabac ou de Pomme de terre dialysés restent parfaitement inhibiteurs.

4° Elle n'est sensible ni à la lumière visible, ni à la lumière ultraviolette :

TABLEAU III.

	Enzyme + AIA.	Enzyme + AIA + inhibiteur.	Enzyme + AIA + I exposé aux ultraviolets. 15 mn.	Enzyme + AIA + I exposé aux ultraviolets. 150 mn.
µl d'oxygène absorbé en 90 mn [b]...	48	0	0	0

[b] Ces nombres indiquent la différence entre l'oxygène total absorbé et l'absorption propre d'oxygène des extraits.

5° Elle diminue fortement l'absorption propre d'oxygène des extraits de Pois :

TABLEAU IV.

	Extrait de Pois.	Poids + I Tabac.	Cl_2Mn + 2-4 DCP. Extrait Pois.	Pois + I Tabac.
μl d'oxygène absorbé en 4 h 30......	25	11	45	13

Cette absorption propre est d'autant plus importante que la substance inhibitrice est moins concentrée : avec des dilutions au 1/2, 1/3, 1/4 et 1/5ᵉ de cette substance, on a respectivement : 15,5, 20, 23,5 et 36,5 μl d'oxygène absorbé en 4 h.

6° Elle est très stable : les préparations après un mois de conservation à basse température sont toujours aussi actives.

7° L'inhibition ne peut être levée par addition de substances telles que le 2-4 DCP ou le chlorure de manganèse qui augmentent pourtant de manière considérable l'activité de l'AIA-oxydase du Pois (ainsi que l'absorption propre des extraits).

8° L'inhibition peut être levée intégralement par une dilution convenable, mais l'activité de l'enzyme ne réapparaît pas immédiatement; il existe un temps de latence d'autant plus long que l'inhibiteur est moins dilué :

TABLEAU V.

	Dilutions de l'inhibiteur 1/3.	1/4.	1/5.
Temps de latence en minutes......	100	60	20

9° L'inhibition est de 100 % et nous n'avons pas pu observer d'intermédiaires entre cette inhibition complète et la levée de l'inhibition.

10° Quelques essais préliminaires effectués sur des Tabacs montrent une plus faible activité inhibitrice chez les plantes virosées que chez les plantes saines; ce qui serait en accord avec l' « hypoauxinie » décelée par J. Pavillard ([5]) chez les Tabacs virosés.

Par l'ensemble de ses propriétés, cet inhibiteur paraît différent de ceux observés jusqu'ici : celui du Pois ([1]) ne précipite pas avec l'acétone; ceux de l'Ananas ([2]) ou du Lupin ([3]) sont dialysables, photosensibles et labiles. Le seul point commun avec celui des Solanées est la stabilité à la chaleur.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) Y. TANG et J. BONNER, *Amer. J. Bot.*, **35**, 1948, p. 570-578.

([2]) W. A. GORTNER et M. KENT, *J. Biol. Chem.*, **204**, 1953, p. 593-603.

([3]) R. E. STUTZ, *Plant Phys.*, **32**, 1957, p. 31-39.

([4]) J. PHIPPS, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3269.

(5) J. Pavillard, *VIIe Congrès Int. Bot.*, Paris, 1954, Section 20, p. 217-220; 1er *Congrès) Scient. Tabacs*, Paris, Bergerac, 1955, p. 658-668.

(6) Hillmann et A. W. Galston, *Phys. Plant.*, 9, 1956, p. 230-235.

(Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *5-hydroxytryptamine chez les plantes supérieures* (1). Note (*) de Mlle **Camille Bulard** et M. **A. Carl Léopold**, transmise par M. Henri Gaussen.

Au cours de ces années dernières, les 5-hydroxyindols ont acquis un intérêt tout spécial dans le domaine de la physiologie animale. Parmi eux, la 5-hydroxytryptamine (5-OH TA) est extrêmement répandue et douée d'un rôle particulièrement important. Le principe vasoconstricteur du sérum « sérotonine » fut rapporté à 5-OH TA (2). Plus tard, Udenfriend et Titus (3) montrèrent que chez les sujets atteints de tumeurs malignes du petit intestin, il existe un déséquilibre du métabolisme du tryptophane en faveur des dérivés 5-OH indols. Les cellules de la tumeur libèrent des quantités extraordinairement élevées de 5-OH TA qui est déversée dans le sang. Le produit final, l'acide 5-hydroxyindol acétique (5-OH AIA) est excrété dans l'urine.

Parmi les microorganismes *Chromobacterium violaceum* produit 5-hydroxytryptophane (4) (5-OH T); en outre, son pigment dit « violacéine » est un dérivé de 5-hydroxyindol (5).

D'autre part, des dérivés méthylés de 5-OH TA ont été isolés de l'*Amanita phalloïdes* (6), et d'une plante supérieure *Piptadenia peregrina*, Légumineuses (7), (8).

Enfin 5-OH T a été signalé chez *Citrullus vulgaris* (9) et 5-OH TA elle-même a été trouvée dans des extraits de poils de *Mucuna pruriens* (10) et d'*Urtica dioïca* (11), puis dans les fruits de la banane (12).

Cette Note a pour but d'indiquer la présence de cette même substance chez deux plantes supérieures : dans le péricarpe de jeunes fruits de *Gossypium hirsutum* d'une part et dans les feuilles d'une Aracée *Symplocarpus fœtidus* d'autre part.

La méthode utilisée était la même dans les deux cas : extraction du matériel à l'alcool éthylique à 90% à 4° C pendant 12 h, concentration de la solution obtenue sous pression réduite à une température de 40 à 45° C, et enfin chromatographie du résidu sur papier Whatman n° 1 (méthode descendante). Tout d'abord, une chromatographie de l'extrait total était effectuée dans le solvant alcool isopropylique-eau (8-2). Les composés indols étaient décelés par les réactifs colorés habituels (13), (14). A un R_f 0,47-0,49 un des composés indols présentait une coloration bleu-violacée

avec le réactif à la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde ([13]). Cette même tache donnait une réaction positive avec le réactif spécifique aux 5-hydroxy-indols [α-nitroso-β-naphtol ([15])].

Une étude plus approfondie fut alors entreprise afin d'essayer de déterminer la nature chimique de cette substance. Après une première chromatographie d'une quantité considérable d'extrait dans le solvant alcool isopropylique-eau (8-2), la tache considérée était découpée, éluée dans l'alcool éthylique à 90 %, et la solution alcoolique obtenue chromatographiée à nouveau dans différents solvants. Voici les R_f obtenus :

Alcool isopropylique-eau (8–2)	0,47–0,49
Alcool isopropylique-ammoniaque-eau (10–1–1)	0,54–0,56
Alcool *n*-butylique-acide acétique-eau (4–1–1)	0,43–0,46
Alcool *n*-butylique saturé avec ClHN	0,22–0,24
Alcool isopropylique contenant 1,25 % d'acide acétique-solution aqueuse à 20 % d'acétate d'ammonium (8–2) [solvant de Good et coll. ([16])]	0,65–0,67

Or ces R_f sont précisément ceux de 5-OH TA. Les taches provenant de la cochromatographie dans les solvants indiqués de 5-OH TA cristallisée et du matériel isolé (*Gossypium* ou *Symplocarpus*) coïncident parfaitement.

En outre, le comportement du matériel isolé sur les chromatogrammes (*Gossypium* ou *Symplocarpus*) était indistinguable de l'authentique 5-OH TA cristallisée chromatographiée parallèlement, lorsque les uns et les autres étaient traités avec les réactifs colorés ci-dessous :

Solution sulfurique de perchlorure de Fer ([14])	Lentement jaune-brun
Solution chlorhydrique de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde ([13])	Mauve devenant bleu-mauve
Réactif à la cinnamaldéhyde ([13])	Ocre-rosé
Réactif à l'acide nitrique et au nitrite de potassium ([13])	Jaune-brun

Une preuve supplémentaire de la nature du matériel isolé chez *Gossypium* a été fournie par l'étude comparée des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de solutions dans l'alcool éthylique à 95 % de 5-OH TA cristallisée et de la substance séparée cette fois après trois chromatographies successives dans des solvants de nature différente.

Les spectres d'absorption étaient analogues dans les deux cas, avec un minimum à 246 mμ et un maximum à 275 mμ.

L'ensemble de ces résultats semble nous autoriser à admettre l'existence de 5-hydroxytryptamine chez les deux plantes considérées.

A la suite de cette étude et de publications récentes ([7]) à ([12]), il n'est plus possible de considérer comme exceptionnelle la présence des dérivés 5-OH indols chez les végétaux supérieurs. Ils sont signalés chez des espèces appartenant à des familles d'affinité aussi différente que : Légumi-

neuses (7), (8), (10), Cucurbitacées (9), Urticacées (11), Musacées (12), Aracées et Malvacées.

Cette voie particulière du métabolisme du tryptophane doit donc maintenant être prise en considération chez les plantes supérieures.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) Article n° 1321 Agricultural Experiment Station, Lafayette, Indiana, État-Unis.

(2) M. M. RAPPORT, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 961.

(3) S. UDENFRIEND et E. TITUS, *Amino Acid Metabolism*, The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1955.

(4) C. MITOMA, H. WEISSBACH et S. UDENFRIEND, *Nature*, 175, 1955, p. 994.

(5) R. J. S. BEER, B. E. JENNING et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2679.

(6) T. WIELAND, W. MOTZEL et H. MERTZ, *Ann. Chem.*, 581, 1953, p. 10.

(7) V. L. STROMBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1707.

(8) M. S. FISH, N. M. JOHNSON et E. C. HORNING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5892.

(9) W. N. DANNENBOURG et J. L. LIVERMAN, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 263.

(10) K. BOWDEN, B. G. BROWN et J. E. BATTY, *Nature*, 174, 1954, p. 925.

(11) H. O. J. COLLIER et G. B. CHESTIER, *Brit. J. Pharmacol.*, 11, 1956, p. 186.

(12) T. P. WALKES, A. SJOERDSMA, C. R. CREVELING, H. WEISSBACH et S. UDENFRIEND, *Science*, 127, 1958, p. 648.

(13) S. P. SEN et A. C. LEOPOLD, *Physiologia Plantarun*, 7, 1954, p. 98.

(14) Y. W. TANG et J. BONNER, *Arch. Bioch. Bioph.*, 13, 1947, p. 11.

(15) S. UDENFRIEND, H. WEISSBACH et C. T. CLARK, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 337.

(16) N. E. GOOD, W. A. ANDREÆ et M. W. H. VAN YSSELSTEIN, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 231.

(Faculté des Sciences, Dijon.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'extrait de levure contient un facteur qui permet la formation de zonations chez* Monilia fructicola *développé à l'obscurité et sous éclairement continu.* Note (*) de M. STEPHAN JEREBZOFF, transmise par M. Henri Gaussen.

M. fructicola, cultivé sur extrait de pomme de terre, ne forme pas de zonations sous éclairement continu et à l'obscurité complète. En ajoutant 5 g/l d'extrait de levure, des zonations apparaissent. La période du rythme endogène reste de 24 h sous la condition obscurité, alors qu'elle est de 16 h en éclairement continu.

Dans d'excellentes mises au point récentes (1), (3), (4), sont résumées nos connaissances actuelles concernant l'apparition des rythmes endogènes sous l'action des facteurs externes. En ce qui concerne le problème des zonations, Brandt (2) a montré que la souche n° 21.863 de *Neurospora crassa*, cultivée sur milieu pomme de terre-dextrose-agar, ou encore dextrose-phosphate-extrait de levure-agar, forme des zonations de conidiophores fertiles lorsqu'elle se développe à l'obscurité complète, ce fait n'existant pas en éclairement ininterrompu. D'autre part, Tavlitzki (8)

a étudié les variations de la croissance et de l'aspect morphologique des cultures de *Podospora anserina* en relation avec les actions du glucose, du Mn et du pH. Il a observé que des zonations, constituées par des filaments aériens, apparaissent sous certaines des conditions expérimentales utilisées, aussi bien à l'obscurité que sous des conditions d'éclairement continu.

Poursuivant l'étude du mécanisme du rythme endogène sous des conditions externes constantes chez *Monilia fructicola* (6), j'ai cherché par la suite à provoquer la formation de zonations en cultivant l'organisme sur des milieux synthétiques très simples, auxquels des produits purs étaient additionnés. Dans d'autres investigations, j'utilisais l'extrait de pomme de terre comme milieu de base, dans lequel des mélanges de corps connus ou des produits complexes à activité biologique élevée étaient alors ajoutés. Je n'insisterai ici que sur le comportement de l'organisme en présence de l'extrait de levure, qui a permis l'obtention des meilleurs résultats.

Les méthodes employées ont été décrites par ailleurs (5), (7) et je me bornerai à indiquer les conditions particulières d'expérimentation : *M. fructicola* a été cultivé, d'une part dans le milieu de base extrait de pomme de terre-glucose-sels minéraux-agar, d'autre part, dans le même milieu enrichi par 5 g/l d'extrait de levure Difco. Après ensemencement à la lumière, toutes les cultures étaient conservées pendant 48 h à l'obscurité complète et ensuite soumises aux différentes conditions d'éclairement : obscurité complète, héméropériodes de 16 h et lumière continue; dans les deux derniers cas, l'intensité de l'éclairement était de 250 lx.

La détermination du poids sec des fructifications fertiles apparues montre que, sous les trois conditions d'éclairement (*voir* tableau), l'extrait de levure accélère sensiblement la croissance de ces organes. Sous ce rapport, son rôle se révèle uniquement quantitatif.

TABLEAU I.

Poids sec moyen des fructifications (mg) *de culture de* M. fructicola (*âgées de* 6 *jours*), *en fonction des conditions d'éclairement et de la composition du milieu de culture.*

Conditions.	Milieu de base (témoin).	Milieu de base + extrait de levure.
Obscurité complète	7,5	12,6
Héméropériodes de 16 h	11,4	19,5
Éclairement continu	24,0	33,8

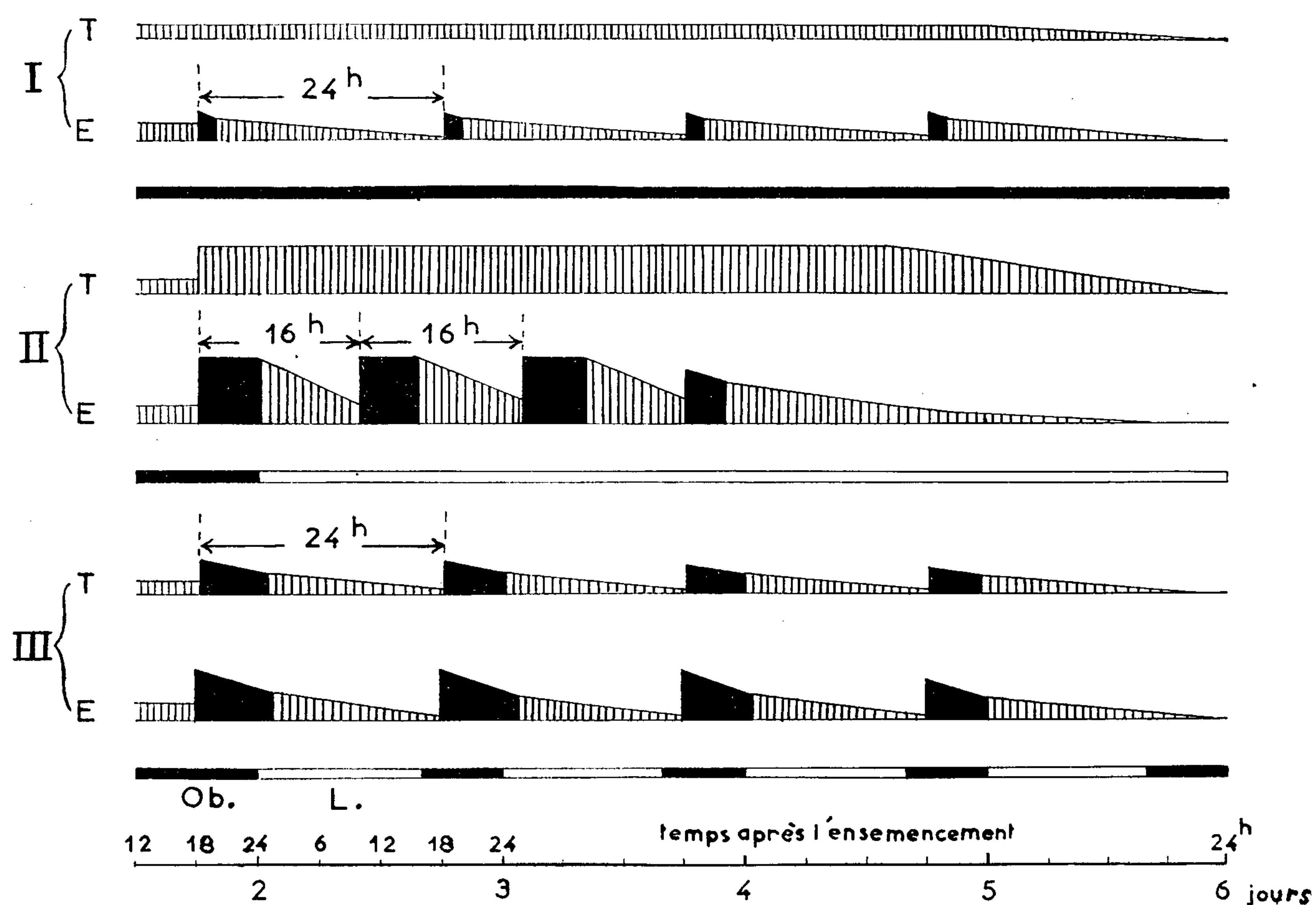
Le graphique fait ressortir les différences de comportement de l'organisme en l'absence et en présence d'extrait de levure.

Chez les cultures témoins (T), nous retrouvons les réactions déjà établies (3) : à l'obscurité complète, tapis uniforme de courts conidiophores; en éclairement continu, tapis uniforme mais constitué par de

longs conidiophores; enfin, en héméropériodes de 16 h, apparition de zonations séparées par 24 h de croissance en surface.

Chez les cultures ayant reçu de l'extrait de levure (E), les faits ci-après ont été constatés :

1° à l'obscurité complète, apparition de zonations moins marquées qu'en héméropériodes de 16 h, mais occupant les mêmes emplacements que dans ce dernier cas (une par 24 h);



Représentation schématique de l'aspect morphologique des conidiophores fertiles chez *M. fructicola*, cultivé sur milieu de base (T) et sur le même milieu + extrait de levure (E). Conditions d'éclairement : I, obscurité; II, éclairement continu; III, héméropériodes de 16 h. La distance entre deux zonations est indiquée en heures de croissance.

2° en éclairement continu, formation de zonations, distantes de 16 h environ de croissance en surface au lieu de 24 h;

3° en photopériodes journalières de 16 h, même comportement de l'organisme qu'en absence d'extrait de levure, mais les zonations apparues sont beaucoup plus importantes.

Au cours des quatre expériences effectuées, ces faits ont été retrouvés dans leur ensemble. Toutefois, les phénomènes décrits se sont manifestés de façon sensiblement moins nette au cours de deux des répétitions.

J'ai établi antérieurement que *M. fructicola*, cultivé sur milieu de base et soumis à l'action de photocycles variés ou d'un seul éclairement d'une

durée suffisante, présente un rythme endogène de 24 h ([6]). Nous venons de voir qu'en présence d'extrait de levure, la période du rythme interne n'est pas modifiée chez les cultures conservées à l'obscurité. Par contre, en éclairement continu, cette période devient de 16 h environ. Néanmoins, il est difficile de dire pour le moment si l'établissement, dans ce cas, d'une période de 16 h au lieu de 24 est dû à un composant actif de l'extrait de levure, ou si ce dernier produit « révèle » le rythme qui caractériserait les cellules de *M. fructicola* placées en condition d'éclairement continu.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que l'apport d'extrait de levure a permis l'apparition de zonations sous des conditions externes impropres à leur formation. Cet extrait doit donc apporter un ou plusieurs facteurs permettant, directement ou indirectement, la formation de zonations à la fois lorsque les cultures se développent à l'obscurité complète ou sous un éclairement continu de 250 lx. Les expériences en cours ont pour but de préciser le ou les corps actifs de l'extrait et, si possible, les causes des variations constatées d'une répétition à l'autre.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) L. Baillaud, *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs*, n° **18**, 1958, p. 185-200.
([2]) W. H. Brandt, *Mycologia*, **14**, 1953, p. 194-208.
([3]) G. Bruce et C. S. Pittendrich, *The Amer Naturalist*, **91**, 1957, p. 179-195.
([4]) E. Bünning, *Soc. Fr. Physiol. Vég.*, réunion du 31 mai 1958 (sous presse).
([5]) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1059.
([6]) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 976.
([7]) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1728.
([8]) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2341.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *De quel alcaloïde peut-on rapprocher la chairamine, alcaloïde non encore classé du* Remijia Purdieana? Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des écorces de *Remijia Purdieana* Wedd., la chairamine a été isolée en 1884 par O. Hesse ([1]), non sans de grandes difficultés qui ont justifié sa dénomination. Le Mémoire original de Hesse a établi seulement que l'alcaloïde cristallisé qui, anhydre, fond à 233°, a pour formule $C_{22}H_{26}N_2O_4$, montre dans l'alcool où il est très peu soluble un pouvoir rotatoire d'environ + 100°, se dissout sans le colorer dans le réactif sulfo-molybdique puis y fait apparaître une teinte vert sombre, enfin donne un chlorhydrate, un chloroplatinate, un sulfate neutre et un sulfocyanate cristallisés.

Parce que nous avons constaté qu'un alcaloïde d'une Rubiacée-Nauclééе, la mitragynine donne avec le réactif de Fröhde la coloration attribuée par Hesse à sa chairamine, parce que ces deux alcaloïdes dont nous possé-

dons des échantillons originaux ont montré des réactions colorées semblables, notamment avec l'acide sulfurique-chloral, avec l'acide sulfurique-saccharose et avec l'acide acétique chlorhydrique-xanthydrol, nous avons été amené à comparer leurs spectres d'absorption ultraviolette et à cons-

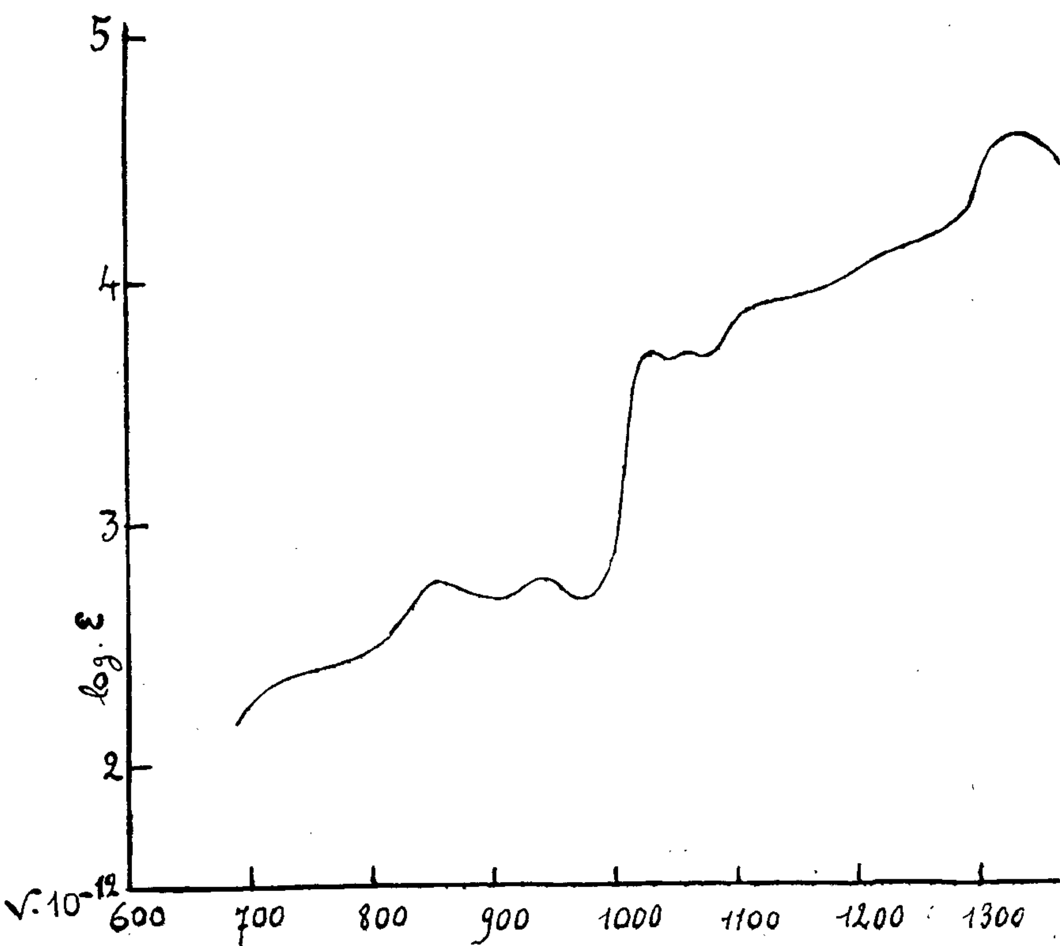


Fig. 1. — Chairamine.

Maximums..........	852	932	1027	1062	1120	1214	1327
Minimums...........	895	974	1040	1079	1145	1265	

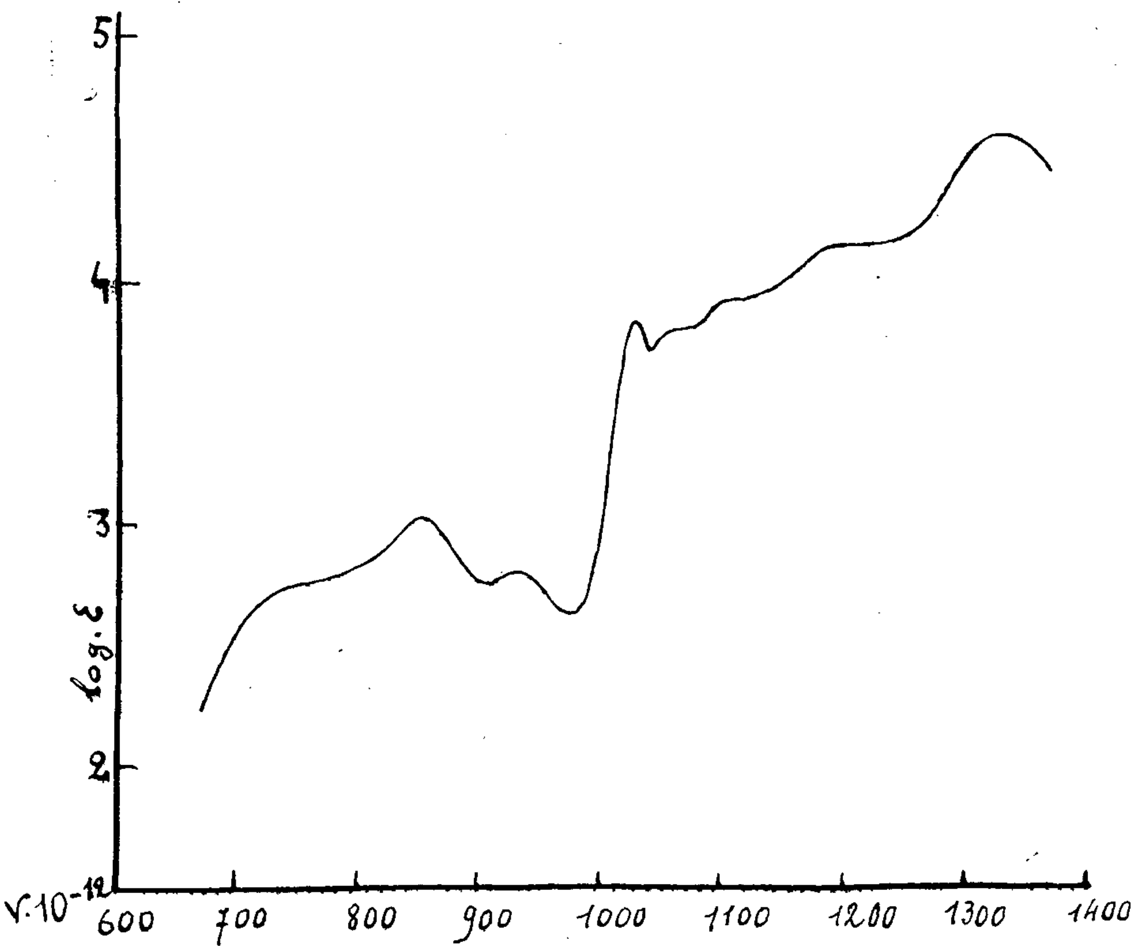


Fig. 2. — Mitragynine.

Maximums..........	855	938	1027	1060	1103	1195	1327
Minimums...........	909	977	1040	1079	1124	1237	

tater une telle similitude de ceux-ci qu'on peut admettre que la chairamine et la mitragynine possèdent le même groupement chromogène. Remarquons d'ailleurs que toute la partie droite des spectres d'absorption ultraviolette de la chairamine et de la mitragynine a de grandes analogies avec le spectre de la corynanthéine pure (de Karrer).

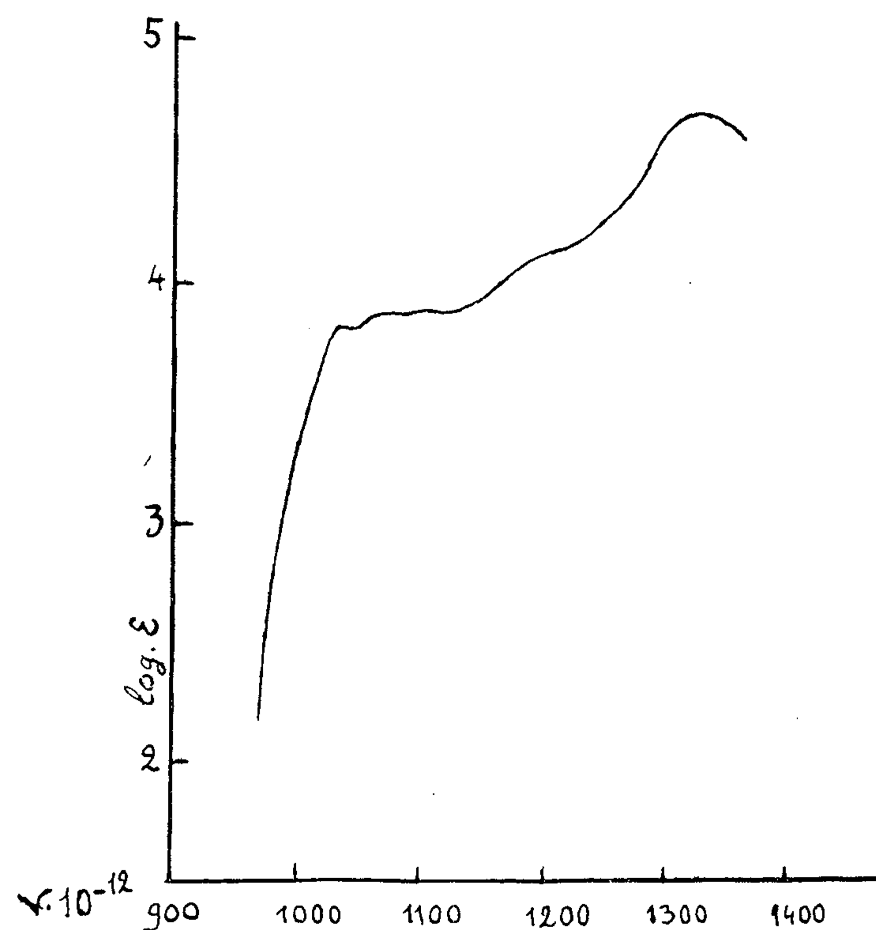


Fig. 3. — Corynanthéine pure (de Karrer).

Maximums	1034	1064	1103	1333
Minimums	1043	1085	1115	–

Dès janvier 1941 (²) nous avons montré que — contrairement à ce qui était admis jusqu'alors — un alcaloïde d'une Rubiacée-Cinchonée d'Amérique, la cinchonamine, n'appartient pas comme la quinine au groupe des bases quinolyl-quinuclidiques. Plus récemment (³) nous avons prouvé qu'il en est de même de l'aricine, qui cependant provient d'un véritable *Cinchona*. Les observations que nous rapportons ici semblent prouver qu'on trouve dans une Rubiacée-Cinchonée d'Amérique un alcaloïde qui, lui non plus, n'appartient pas au groupe des quinolyl-quinuclidiques et qui, de plus, s'apparente à une base qu'on croyait caractéristique d'une Rubiacée-Naucléée.

(¹) *Liebig's Annalen d. Chemie*, 225, 1884, p. 243.
(²) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 135.
(³) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 307.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Un nouvel alcaloïde extrait des écorces d'*Ochrosia oppositifolia (*Apocynacée*). Note de MM. **André Buzas**, **Michsislaw Osowiecki** et **Othman Schindler**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir des écorces d'*Ochrosia oppositifolia*, les auteurs ont isolés un alcaloïde nouveau auquel ils ont attribué la formule $C_{18}H_{16}NO_2$.

Nous avons appris par un bref résumé du dernier Congrès international de Chimie de Zürich qu'à partir des écorces d'*Ochrosia elliptica* (Apocynacée), S. M. Goodwin a isolé trois alcaloïdes : l'elliptine, auquel il a attribué la formule $C_{23}H_{28}O_5N_2$, l'ellipticine, de formule $C_{18}H_{14}N_2$ et la méthoxy-ellipticine.

Dans l'ignorance de ce travail, nous nous sommes intéressés depuis quelque temps aux alcaloïdes d'*Ochrosia oppositifolia* ([1]). Nous avons isolé plusieurs alcaloïdes. Jusqu'à présent, nous avons étudié plus particulièrement l'un d'eux qui nous semble être différent des alcaloïdes obtenus par Goodwin.

Nous avons obtenu l'extrait total en épuisant 300 g d'écorces par l'éthanol à l'ébullition; nous l'avons purifié en le dissolvant dans le minimum d'acide acétique et en diluant la solution acétique avec de l'eau, de façon à obtenir une concentration de 2 % en acide.

Après filtration des résines et concentration du filtrat, nous avons alcalinisé jusqu'à pH 8 par de l'ammoniaque, et nous avons extrait les bases libérées par un mélange de chloroforme-alcool (10 : 1). Cette solution chloroformique nous a donné, après les traitements habituels, trois fractions cristallisées :

1re fraction	: 880 mg,	aiguilles jaune or	F 255-285°;
2e »	: 730 mg,	brun clair	F 220-285°;
3e »	: 551 mg,	brun	F 200-260°.

Les eaux mères, après évaporation, ont laissé 2,14 g de résidu.

La chromatographie sur alumine de la première fraction nous a donné un produit principal qui cristallise dans l'acétone F 282-284° avec une transformation vers 240°.

La chromatographie sur papier de cette base dans le système : butanol saturé d'eau, 80; ClH concentré, 20, ne révèle qu'une tache (R_f 0,68). Son pouvoir rotatoire est nul ou très faible. Elle donne avec le réactif de Fröhde une coloration brun sale passant rapidement à un bleu violet typique. Le réactif d'Ehrlich donne une coloration jaune orangé.

Le spectre ultraviolet présente les maxima suivants : 335 mμ ($\log \varepsilon = 3,71$), 290 mμ (4,66), 275 mμ (4,59) et 242 mμ (4,35).

Le spectre infrarouge présente entre autres, les bandes caractéristiques du benzène trisubstitué, OCH_3, —C=N et NH ou N^+.

Les résultats analytiques correspondent à la formule $C_{18}H_{16}ON_2$.

Calculé %, C 78,23; H 5,84; N 10,14; OCH_3 11,21; N-CHO_3; trouvé %, C 78,62; H 5,99; N 10,13, 10,10; OCH_3 11,17, 11,08; P. M. calculé %, 276,32; trouvé % (camphre) 267.

Chlorhydrate : cristallise dans l'alcool en aiguilles oranges F 282-290° (transformation cristalline à 260°).

Les résultats analytiques sont les suivants :

$C_{18}H_{16}ON_2$, ClH, H_2O, calculé %, C 65,5; H 5,8; N 8,49; Cl 10,71; trouvé %, 65,32, 65,18; H, 5,76, 5,91; N 8,33, 8,48; Cl 10,58.

Le spectre ultraviolet, quoique identique à celui de la base, est nettement déplacé vers les plus grandes longueurs d'ondes.

Le picrate cristallise dans l'acétone aqueuse (10 % d'eau) en cristaux rouge orangé F 268-272° (déc.).

$C_{24}H_{19}O_8N_5$, calculé %, C 57,01; H 3,80; N 13,9; trouvé %, 57,03; H 4,04; N 14,10.

Conclusion. — A la lumière des premiers résultats obtenus, nous attribuons à l'alcaloïde isolé la formule brute $C_{18}H_{16}ON_2$. Comme nous ne sommes pas encore en mesure d'affirmer qu'il est identique à la méthoxyellipticine isolée par S. M. Goodwin ou différent de celle-ci, nous poursuivons nos recherches pour en établir la structure chimique.

(1) M. le Professeur T. Reichstein a mis ces écorces à notre disposition.

ANTHROPOLOGIE. — *Variations morphologiques du squelette facial, attestées en moins d'une génération dans un groupe humain, sous l'influence de changements importants des conditions de milieu.* Note de M. **Robert Gessain**, présentée par M. Louis Fage.

La comparaison de deux études anthropométriques faites dans une population Eskimo, à 16 ans d'intervalle, a permis la mise en évidence de modifications moyennes des proportions osseuses de certaines parties de la face, s'opposant à la stabilité d'autres dimensions osseuses, sous l'influence de modifications profondes du régime alimentaire et des techniques de travail.

En 1934, nous avons étudié la tribu Eskimo d'Angmassalik (côte Est du Groenland), mesurant 305 individus adultes (134 hommes et 171 femmes) sur les 805 sujets de tous âges constituant la population totale de ce groupe.

Les particularités observées, intéressant le sujet de cette Note, étaient une forte abrasion des dents, un développement extrême des régions mandibulaires et temporales, lieux d'insertion de puissants muscles masticateurs. L'une et l'autre de ces particularités étaient en rapport avec l'exceptionnel usage de la fonction masticatrice du fait d'une nourriture résistante et de l'utilisation des dents pour certaines techniques de travail.

En 1950, le Danois Erik Skeller, sans connaître nos travaux non encore publiés, refit une étude anthropométrique de la même tribu. Sa base statistique était aussi large que la nôtre, fournissant, comme la nôtre, une représentation valable du groupe. Il employa les mêmes techniques et les mêmes instruments que nous (Martin).

C'est un fait que nous croyons unique dans l'histoire de l'anthropologie qu'une même tribu soit étudiée par deux anthropologues avec les mêmes techniques, à une vingtaine d'années d'intervalle, et que, comme nous le verrons, cette période intermédiaire soit le théâtre de profonds changements.

Ces heureuses circonstances ont permis des résultats comparatifs importants. Les données de E. Skeller et de nous-mêmes sont presque identiques pour la stature (hommes 162,0-162,4; femmes 153, 2-152,6), l'indice céphalique (h. 76,6-76,1; f. 76,2-76,3), la largeur bizygomatique (h. 144,5-144,7; f. 139, 3-138,9) et de nombreuses autres mesures. La concordance de l'ensemble de nos résultats élimine la possibilité d'erreurs personnelles de techniques et apporte une confirmation concrète de la rigueur et de l'exactitude auxquelles peuvent atteindre les recherches anthropométriques.

Mais, de plus, cette concordance de certains résultats nous oblige à chercher une explication lorsque nos mesures divergent.

En effet, nos résultats sont discordants pour trois diamètres faciaux :

	Largeur frontale minimale.		Largeur bigoniale.		Hauteur faciale morphologique.	
	H.	F.	H.	F.	H.	F.
Skeller (1950)...	105,9	103,7	113,7	110,0	125,9	116,8
Gessain (1934)...	111,5	108,9	117,7	111,0	123,5	114,2

Soulignons que, pour chacune de ces mesures, les différences des deux sexes sont, entre Skeller et nous-mêmes, toujours dans le même sens, ce qui appuie l'hypothèse d'un facteur commun agissant sur les deux sexes.

Pour la hauteur de la face un rapprochement significatif doit être fait entre la discordance des distances nasion-menton (hauteur morphologique de la face, mesure englobant la hauteur des dents) et la similitude des distances nasion-point alvéolaire (hauteur de la face supérieure, mesure où la hauteur des dents ne joue aucun rôle). Les chiffres pour cette dernière donnée sont les suivants : E. Skeller, h. 73,1; f. 68,1; R. Gessain, h. 73,7; f. 68, 6.

Cette similitude et cette différence prennent toute leur signification à la lumière d'une observation de Skeller. En effet, il remarque qu'en 1950 un grand nombre de sujets n'avaient pas de dents abrasées; tandis qu'en 1934 nous avions noté une abrasion extrême (incisives dépassant de peu le bord gingival) chez une grande majorité des adultes et même

chez des sujets jeunes. Cette différence dans l'usure des dents nous paraît suffisante pour rendre compte de la discordance des résultats métriques de 1934 et 1950.

Mais l'usure moindre des dents est évidemment l'effet d'une moindre mastication. Nous devons donc nous attendre à observer les effets de cette diminution de la fonction masticatrice sur les régions goniale et temporale.

En effet, en 1950, la largeur bigoniale est moindre qu'en 1934, pour les deux sexes, ce qui oblige à conclure qu'un amoindrissement du travail des muscles masticateurs a pour effet de diminuer une mesure osseuse.

Dans le même sens, la largeur frontale minimale est moindre en 1950 qu'en 1934. Nous avons souvent observé et marqué sur nos fiches la plénitude des régions temporales antérieures, de chaque côté des crêtes temporales du frontal. Il s'agissait d'un développement extrême des fibres les plus antéro-supérieures des muscles temporaux qui s'insèrent sur les facettes temporales du frontal et les crêtes les bordant. C'est bien dans l'élargissement des crêtes temporales du frontal que l'effet des contractions de ces fibres musculaires peut s'exercer. Chez certains sujets leur développement était tel que, dans la mastication, les masses musculaires faisaient saillie de chaque côté du frontal.

Ainsi l'augmentation de la hauteur nasion-menton, la stabilité de la hauteur nasion-point alvéolaire, la diminution des largeurs bigoniale et frontale minimale peuvent être mises en rapport avec une forte diminution des fonctions masticatrices.

C'est ici qu'il importe de souligner les profonds changements survenus à Angmassalik entre 1934 et 1950. Deux circonstances, intéressant toutes les deux l'ensemble de la population, y ont contribué.

Tout d'abord une forte épidémie de broncho-pneumonie durant l'hiver 1935-1936 (épidémie due à la diffusion dans cette population groenlandaise d'un corysa européen banal) provoqua la mort de près de 10 % de la population. Et c'est à notre deuxième séjour que nous avons assisté, en été 1936, à la première large diffusion d'aliments farineux aux nombreux villages où la mort des chasseurs imposait la nécessité de secours alimentaires. L'usage de ces aliments mous se répandit.

Puis des facteurs de changement plus radicaux et plus définitifs furent provoqués par la guerre 1940-1944. Angmassalik ne fut pas épargné dans le conflit mondial. Les Américains y créèrent un terrain d'atterrissage. Avec eux ils apportèrent une abondance de conserves alimentaires, miraculeuse aux yeux des indigènes, habitués à subir presque chaque année une période de disette où souvent les seules nourritures accessibles étaient de coriaces poissons séchés et des morceaux de peau de phoque bouillis. La main-d'œuvre que les nouveaux venus employaient était payée en

nourriture, toujours molle. Des vêtements furent aussi fournis; ainsi l'emploi de bottes en caoutchouc se répandit, raréfiant l'usage quotidien de l'assouplissement par mastication du dur cuir de phoque des bottes traditionnelles. L'important est que ces changements affectèrent toute la population et qu'ils s'installèrent rapidement.

Ce sont ces modifications du milieu que nous mettons en relation de cause à effet avec la diminution moyenne des largeurs osseuses des lieux d'insertion des muscles de la mastication : muscles masticateurs proprement dits et muscles temporaux.

Ainsi les heureuses conditions d'une double étude anthropométrique d'une tribu eskimo, juste avant et juste après une période de 16 ans où se situa une véritable révolution alimentaire et technique, permettent de mettre en lumière des données, exprimées en mesures, qui sont un des rares exemples observés dans une population humaine, témoignant de la rapidité avec laquelle des changements du milieu nutritif et technique s'inscrivent dans l'anatomie.

(Musée de l'Homme.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Production expérimentale et développement d'un Vertébré dépourvu de colonne vertébrale. Cas de l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii. Note (*) de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Robert Courrier.

Des embryons provenant de germes de *Pleurodeles waltlii* traités au stade blastula avancée par ClLi subissent une mésodermisation intense du chordo-mésoderme. Mis en parabiose avec un porteur sain qui assure leur subsistance, ils peuvent être élevés très longtemps, parfois jusqu'au-delà de la métamorphose. Dans les cas où la mésodermisation est très forte, le développement de la colonne vertébrale est complètement aboli.

La colonne vertébrale s'édifie chez les Vertébrés et singulièrement chez les Amphibiens Urodèles (Mookerjee, 1930) [1] à un stade relativement tardif de l'ontogenèse, selon des modalités qui impliquent la participation des constituants axiaux de l'embryon, chorde, névraxe, somites (myotome et sclérotome). L'étude du rôle respectif de chacun de ces éléments est à la base de l'analyse du déterminisme de l'organisation vertébrale.

Chez les Amphibiens Urodèles, il a été démontré (Hörstadius, 1944; Kitchin, 1949) [2], soit par chordectomie, soit par suppression plus ou moins poussée de la chorde après action du lithium au stade gastrula (Lehmann et Ris, 1938) [3], que la présence de la chorde n'est pas indispensable à la formation des arcs neuraux vertébraux entourant la moelle épinière. Cependant la chorde intervient dans l'allongement du tronc et contrôle

un certain modelage des arcs neuraux (Kitchin, 1949). Le névraxe est indispensable à la formation de ces arcs (Holtzer, 1951, 1952 *a*, *b*; Holtzer et Detwiler, 1953) ([4]). Il exerce sur les formations sclérotomales un effet d'induction.

Nous nous sommes proposé d'étudier en développant les expériences de Lehmann et Ris (1938), l'analyse du déterminisme des formations

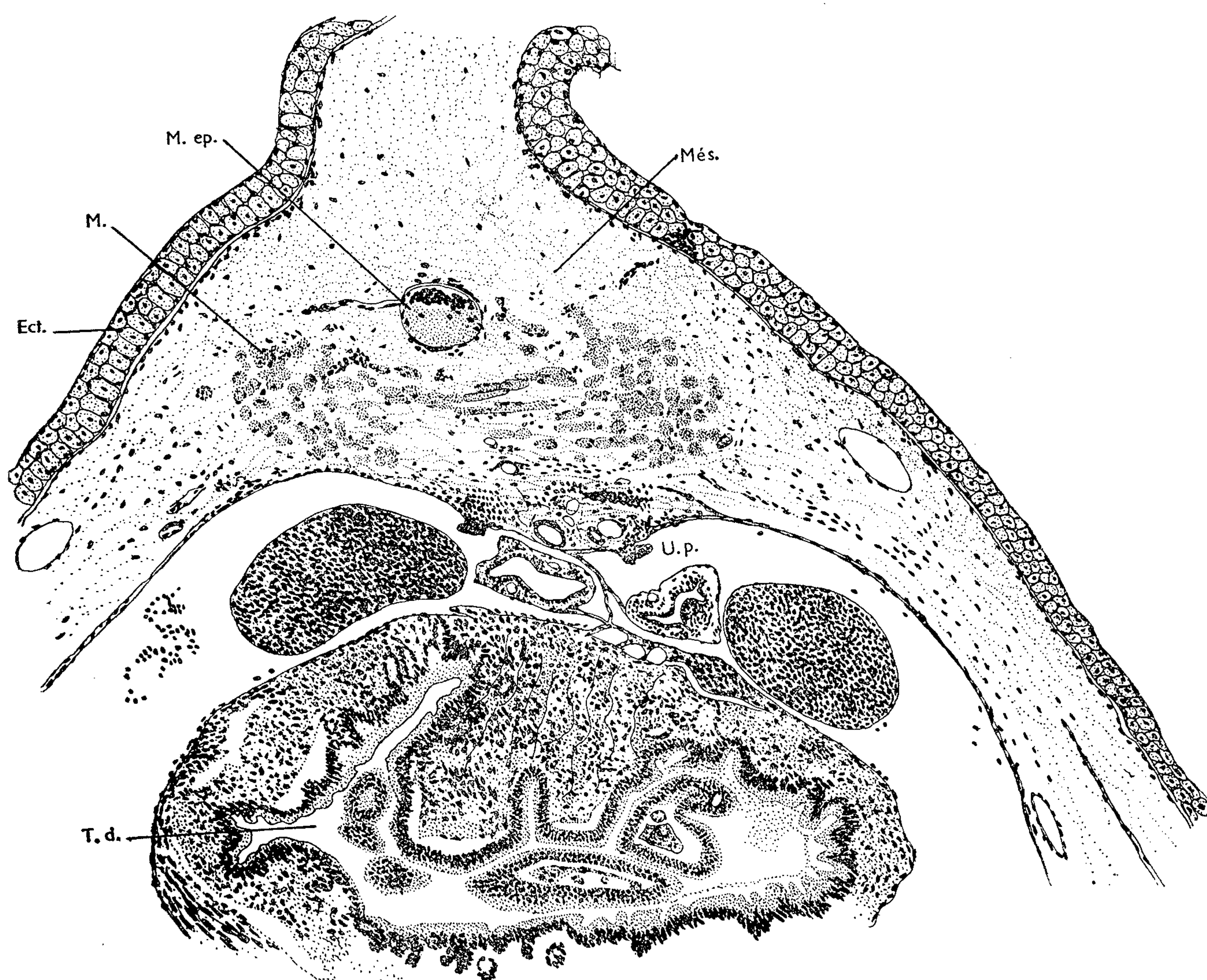


Fig. 1. — Coupe transversale d'une larve de Pleurodèle subanencéphale (après traitement par ClLi) de 148 jours, au niveau de la région dianéphrétique du tronc. Ect., ectoderme; M., faisceaux musculaires; M. ép., moelle épinière; Més., mésenchyme; T. d., tube digestif; U. p., uretère primaire.

vertébrales dans des germes d'Urodèles fortement mésodermisés par une action préalable de ClLi. Dans ces conditions la chorde est à des degrés divers absente, dans les cas les plus poussés, les formations somitiques sont profondément altérées. On peut, en particulier, présumer que la détermination des éléments sclérotomaux a été en tout ou partie inhibée. Le névraxe est atypique mais présent.

Les larves issues de blastulas ou gastrulas ayant subit une forte action du lithium ne peuvent survivre après l'éclosion, car elles sont subanencéphales. Pour élever de telles larves, nous avons pratiqué des parabioses

(Gallien, 1957; Gallien et Signoret, 1957) ([5]) entre un porteur sain et un individu traité, le premier assurant la subsistance du second (*fig.* 1). Dans ces conditions de tels systèmes parabiontiques obtenus sur 170 paires, ont pu atteindre et dans certains cas dépasser le stade de la métamorphose, c'est-à-dire un état où la colonne vertébrale dans les cas normaux est constituée, et son ossification avancée.

Au cours de ces recherches une série de degrés dans la mésodermisation a été obtenue qu'on peut, pour la commodité, classer selon des types d'hypomorphoses croissantes : monorhinie, cyclopie, synophthalmie, subanencéphalie. Nous décrivons ici le résultat le plus poussé des anomalies troncales consécutives à une intense mésodermisation du feuillet chordo-mésodermique. L'examen a révélé, chez un animal de ce type âgé de 148 jours mais non métamorphosé, une absence presque totale de la chorde. Celle-ci est représentée seulement dans la partie tout à fait postérieure du tronc, sur un court segment, par quelques formations mal définies et qui deviennent diffuses. Les formations musculaires sont très déficientes, les fuseaux sont irréguliers, les cellules sclérotomales et le cartilage sont absents dans tout le tronc, sauf dans le segment postérieur mentionné ci-dessus. Une masse de tissu mésenchymateux entoure la moelle épinière. Le diamètre de celle-ci est réduit, le canal épendymaire rejeté très dorsalement, les noyaux sont localisés au plancher de la lumière épendymaire. Dans la partie postérieure du tronc, l'axe nerveux se résoud en un mince cordon plein et finalement disparaît. Le pronéphros et le mésonéphros sont présents, mais fortement diminués. Les dérivés endodermiques, tube digestif et glandes annexes se sont organisés. Enfin et c'est là le point remarquable, aucun vestige de formation vertébrale ne peut être édifié. Ceci signifie que la mésodermisation a atteint un degré tel que là où du névraxe est présent, toute détermination sclérotomale a été abolie. Faute de tissu réactionnel compétent aucune ébauche d'arc neural ne peut s'édifier. Dans la région caudale où des vestiges chordaux existent, c'est le névraxe qui manque, c'est-à-dire l'inducteur.

Ces observations confirment à la fois le rôle inducteur du névraxe et l'incapacité de formations chordales à édifier seules des arcs neuraux. Il reste qu'un tel système embryonnaire est capable d'évoluer en une larve viable, dès lors qu'un parabionte assure sa nutrition et sa croissance, pour réaliser le type d'un Vertébré complètement dépourvu de colonne vertébrale. La méthode d'élevage en parabiose d'individus très fortement hypomorphes paraît seule possible chez les Amphibiens. Elle permet d'aborder expérimentalement divers problèmes d'organogenèse.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) H. K. MOOKERJEE, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B, 218, 1930, p. 415-446.

(2) S. Hörstadius, *Acta Zool.*, 25, 1944, p. 75-87; I. C. Kitchin, *J. Exp. Zool.*, 112, 1949, p. 393-416.

(3) F. E. Lehmann et H. Ris, *Rev. Suisse Zool.*, 45, 1938, p. 419-423.

(4) H. Holtzer, *Anat. Rec.*, 109, 1951, p. 373 (abst.); *J. Exp. Zool.*, *a* 121, 1952, p. 121-148 et *b* 121, 1952, p. 573-589; H. Holtzer et S. R. Detwiler, *J. Exp. Zool.*, 123, 1953, p. 335-366.

(5) L. Gallien, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1085-1087; L. Gallien et J. Signoret, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3175.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Modifications des protéines plasmatiques chez le Rat après perfusion de solution saline.* Note de Mlle **Monique Astoin**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous nous sommes demandé si une surcharge hydro-sodique massive était par elle-même susceptible de déterminer des changements quantitatifs et qualitatifs des protéines plasmatiques.

Nous utilisons des rats pour lesquels nous adaptons la technique de perfusion décrite chez le Lapin (1).

A l'aide d'un appareil à perfusion continue assurant un débit constant de 0,35 ml/mn, nous injectons 40 ml de solution de chlorure de sodium (ClNa 9 ‰) dans l'une des veines caudales de rats de 240 g environ. Pour éviter toute coagulation, nous administrons par voie intraveineuse 1 ml de solution d'héparine à 500 unités/ml. De plus les rats sont soumis à une anesthésie à l'éther peu profonde mais permanente pendant les 2 h de durée de l'intervention.

Après cette perfusion les animaux sont sacrifiés au bout de temps variables : une canule de « polyvinyl » introduite dans la carotide permet la récolte dans un tube légèrement hépariné de 7 à 9 ml de sang; après décantation et centrifugation le plasma est isolé et analysé.

La détermination des protéines plasmatiques est effectuée par précipitation des protéines par le mélange alcool-acétone (méthode de Kayser).

L'examen électrophorétique est pratiqué selon la technique de Machebœuf, en utilisant le tampon véronal acide-véronal sodé au pH 8,6.

Étude expérimentale n° 1. — Dans une première série d'expériences portant sur 40 animaux (dont dix témoins) sacrifiés, soit immédiatement, soit 1, 2, 3, 4, 7, 10, 15, 20 et 28 jours après la perfusion, nous avons observé une évolution très nette des différentes fractions protéiques du plasma.

Pendant les premiers jours suivant l'intervention et avec un effet maximum aux troisième et quatrième jours, nous constatons une baisse du taux des albumines (4,42 % $\pm$ 0,27 contre 4,94 % $\pm$ 0,18) accompagnée

de l'augmentation des globulines α (1,47 % ± 0,19 contre 0,88 % ± 0,03) ; l'augmentation des γ-globulines est, elle, maxima pendant les 48 premières heures suivant l'intervention 2,41 % ± 2,4 contre 1,85 % ± 1,5).

A partir du quatrième jour le taux des albumines remonte à un niveau normal (4,69 % ± 0,51 au septième jour).

L'augmentation des globulines ainsi que l'hypertrophie surrénalienne concommitante (4,46 ± 0,08 mg de poids sec de surrénale pour 100 g de poids corporel contre 3,65 ± 0,13 chez les témoins), nous incite à penser que la perfusion se comporte pour l'animal comme un agent d'agression.

C'est pourquoi, nous avons cherché à définir dans ces perturbations la part qui revenait à la surcharge saline imposée à l'organisme et celle qui revenait au traumatisme ainsi qu'à l'anesthésie.

Étude expérimentale n° 2. — Nous comparons à des animaux normaux, des animaux perfusés et des animaux ayant subi les mêmes traitements sauf l'injection massive de solution; ces rats témoins sont anesthésiés à l'éther pendant 2 h et ne reçoivent qu'une injection d'héparine.

Ils sont ensuite sacrifiés 3 et 10 jours après cette intervention, c'est-à-dire aux époques où les variations étaient les plus évidentes chez les animaux perfusés.

TABLEAU I.

	Protéines totales.	Albumine.	Globulines α.	β.	γ.
Témoins (6 rats)....	7,32 ± 0,41	3,59 ± 0,24 (49%)	0,7 ± 0,14 (9,6%)	1,68 ± 0,15 (23%)	1,35 ± 0,18 (18,4%)
Sacrifiés 3 jours après la perfusion (5 rats).	7,73 ± 0,337	2,9 ± 0,18 (38%)	1,09 ± 0,11 (14,1%)	1,88 ± 0,26 (23,9%)	1,8 ± 0,21 (22,8%)
Sacrifiés 3 jours après les interventions accessoires (4 rats)...	7,78 ± 0,375	3,07 ± 0,1 (39,4%)	0,79 ± 0,16 (10,3%)	1,81 ± 0,09 (23,2%)	2,11 ± 0,1 (27,1%)
Sacrifiés 10 jours après la perfusion (4 rats).	8,61 ± 0,125	3,75 ± 0,25 (43,5%)	0,33 ± 0,09 (3,9%)	2,0 ± 0,1 (23,2%)	2,53 ± 0,14 (29,4%)
Sacrifiés 10 jours après les interventions accessoires (3 rats)...	7,5 ± 0,374	3,44 ± 0,56 (45%)	0,5 ± 0,2 (6; 5%)	1,72 ± 0,2 (22,7%)	1,96 ± 0,39 (25,9%)

Chez les rats perfusés nous constatons des modifications du taux des protéines totales du plasma :

7,16 % ± 0,285 (erreur standard des moyennes $\sigma/\sqrt{N}$) sur dix animaux sans aucun traitement;

7,73 % ± 0,337 sur cinq animaux 3 jours après perfusion;

8,61 % ± 0,125 sur quatre animaux 10 jours après perfusion.

Les animaux ayant subi les interventions accessoires à la perfusion présentent au troisième jour une augmentation des protéines (7,78 % ± 0,375) de même ordre que celle notée chez les perfusés.

Elle est suivie d'une tendance à la normalisation 7,5 % ± 0,37 (moyenne de trois animaux au dixième jour).

L'analyse électrophorétique, effectuée sur les plasmas de ces animaux conduit aux résultats indiqués dans le tableau I, exprimés en grammes pour-cent de plasma; les chiffres entre parenthèses représentent les taux des différentes fractions protéiques. Ces résultats mettent en évidence une influence nette de la perfusion sur la teneur et la composition protéique du plasma.

Jusqu'au troisième jour il n'est pas possible de dissocier son action de la réponse à l'agression que constitue le choc opératoire; l'appauvrissement en albumines et l'augmentation des γ-globulines sont de même intensité chez les perfusés et chez les animaux soumis aux interventions accessoires; seule l'augmentation des α-globulines est statistiquement significative chez les animaux perfusés (p calculé par le test de Student = 0,05).

Au dixième jour, les animaux témoins présentent une tendance de retour vers des valeurs normales des différentes fractions protéiques; l'augmentation des γ-globulines n'est pas significative.

Par contre, les animaux perfusés montrent une augmentation importante des protéines totales due à une remontée du taux des albumines et à une augmentation considérable (de l'ordre de 90 %) des γ-globulines ; la teneur en α-globulines décroît jusqu'à des valeurs infra-normales ; tandis que les β-globulines demeurent inchangées au cours de notre expérimentation.

Discussion et conclusion. — Nos expériences indiquent que la surcharge hydrosodique est responsable chez le Rat d'une augmentation notable de la protéinémie portant exclusivement sur l'albumine et les γ-globulines.

Étant donné que le simple « stress » de l'anesthésie détermine l'augmentation transitoire des α et des γ-globulines sans augmentation notable des albumines, on peut conclure que l'augmentation des albumines est un effet spécifique de la surcharge saline et non de l'agression.

Quant à l'augmentation importante des γ-globulines qui, elle aussi, est plus durable chez les perfusés, on ne peut éliminer la possibilité qu'il s'agit là seulement d'une différence dans l'intensité du « stress ».

Dans des études en cours, nous nous proposons de chercher si l'augmentation de l'albumine n'est pas due à une stimulation de l'albuminogenèse hépatique et celle des globulines à une stimulation du système réticulo-endothélial.

(1) M. Astoin, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 2, 1956, p. 284.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Sorbonne.*)

BIOLOGIE. — *Sur la transformation d'une bouche protractile en museau tubulaire suceur chez les Poissons coralliens et littoraux.* Note de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Louis Fage.

Le type suceur à museau tubulaire est le résultat d'une adaptation ostéologique d'une bouche protractile permettant la recherche de la nourriture dans les anfractuosités rocheuses et les interstices des Coraux. Nous avons pu constater cette évolution qui comporte plusieurs stades.

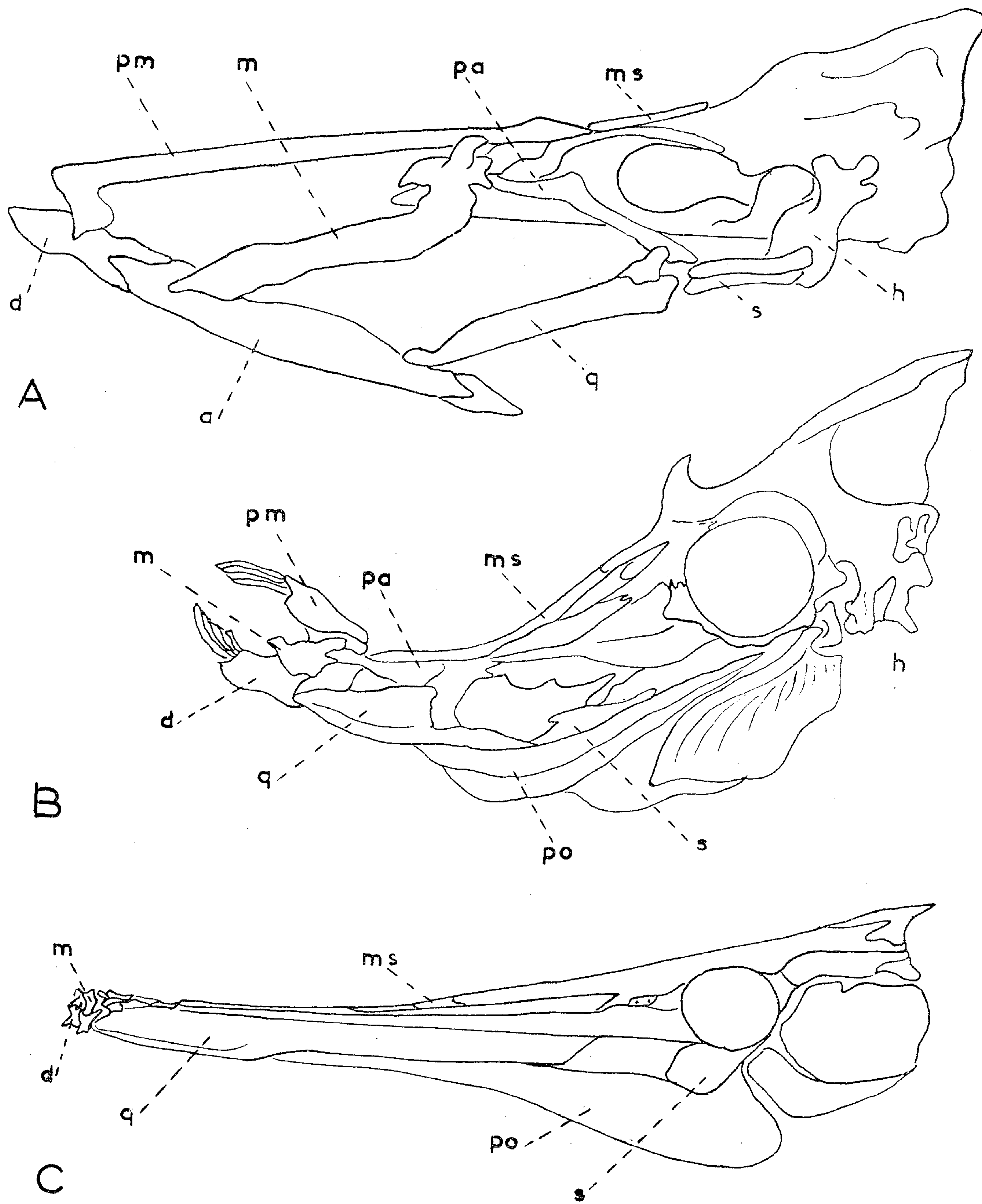
Comme exemple de l'extrême protractilité de la bouche on peut prendre le poisson néritique *Zeus faber*; chez celui-ci, la protractilité est obtenue par l'extension des os de la mâchoire supérieure, prémaxillaires et maxillaires; ce mouvement est soutenu et appuyé par le suspensorium et le palato-carré unis en un complexe osseux; celui-ci agit par un soulèvement dû à l'action de plusieurs muscles : l'adducteur de l'arc palatin, très développé, et de plus un ensemble musculaire et tendineux unissant les palatins aux maxillaires et prémaxillaires, aux latéroethmoïdes et aux ptérygoïdiens, et permettant l'intervention des adducteurs des mâchoires. La projection en avant de la mâchoire supérieure est dirigée par le glissement sur le mésethmoïde d'apophyses récurrentes des prémaxillaires maintenues par un anneau intermaxillaire formé de deux muscles joignant les têtes des maxillaires. Les intervalles entre les os de la bouche en projection sont garnis de parois aponévrétiques renforcées par un réseau superficiel de petits muscles en éventail.

1. Parmi les Poissons coralliens, le premier type offre une protractilité moindre (Caproïdes, Gerrides, Pristipomatides et certains Chætodontides). Le bord antérieur du complexe osseux quadrato-ptérygoïdien se présente verticalement en rétraction. En extension le carré s'incline en avant, exerce une pression sur l'articulaire et la mâchoire inférieure entraîne l'avancée de la mâchoire supérieure.

2. L'élément essentiel de la protractilité du Labride *Epibulus insidiator* décrit par Delsman [1] réside dans le carré resté en place alors que le complexe quadrato-ptérygoïdien est dissocié. Le carré se présente comme une tige verticale en position de repos; son extrémité supérieure pivote dans une cavité formée par le palatin et un ptérygoïdien; son extrémité inférieure s'engrène dans la cavité de l'articulaire. En extension le carré prend une position inclinée, puis horizontale et pousse en avant l'articulaire et le dentaire. Les os de la mâchoire supérieure suivent le mouvement. La direction est assurée par un anneau osseux formé par les têtes des maxillaires dans lequel glissent sur le crâne les apophyses récurrentes des prémaxillaires. Le carré en projection est placé dans la direction de

l'axe du corps et devient parallèle au mésethmoïde. Ce dernier caractère sépare ce type de celui des Poissons vivant sur le fond dont la bouche protractile dirigée vers le bas est adaptée à fouiller dans la vase.

3. C'est du mode précédent de protractilité que dérive directement le



A. *Epibulus insidiator* : bouche en extension (reconstruction); B. *Zanclus cornutus*; C. *Amphisile scutata*. (*a*, articulaire; *d*, dentaire; *h*, hyomandibulaire; *m*, maxillaire; *ms*, mésethmoïde; *pa*, palatin; *pm*, prémaxillaire; *po*, préopercule; *q*, carré; *s*, symplectique.)

type du Poisson suceur à museau tubulaire. Cette évolution peut être définie comme l'*ankylose osseuse de la position d'une bouche protractile en extension dirigée selon l'axe du corps.*

Dans *Zanclus cornutus* et *Aleutera* les parois du tube buccal sont formées par le carré ankylosé en position horizontale, suivi en arrière par le méta-ptérygoïde et le symplectique; il est bordé en bas par le préopercule allongé en triangle; le mésethmoïde forme dorsalement le plafond; les os de la mâchoire réduits sont refoulés en avant pour former le bec terminal.

4. Ce sont les Phthinobranches ou Lophobranches qui offrent le museau étiré en tuyau le plus caractéristique du type suceur : les carrés sont de larges lames rectangulaires suivies par les symplectiques et appuyées sur les triangles des préopercules; le mésethmoïde étiré en longue tige forme plafond et le plancher est fourni par les interopercules allongés en baguettes. Les os des mâchoires sont réduits aux minuscules osselets du bec terminal. Ce type suceur des Phthinobranches est réalisé aussi bien dans les formes coralliennes que dans les espèces littorales.

Les stades successifs que nous venons de décrire, empruntés à des familles sans parenté entre elles, définissent l'évolution vers le museau tubulaire du type suceur; cette réalisation due à une adaptation biologique s'est traduite par une ankylose osseuse d'une bouche protractile en état d'extension.

(1) H. C. Delsman, *Fishes with protrusile mouths* (*Treubia*, 6, 1925, livre 2).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire sur la régénération des pléopodes chez les mâles et les femelles de* Pachygrapsus marmoratus (*Fabricius*) *parasités par* Sacculina carcini (*Thompson*). Note (*) de Mme **Geneviève Vernet-Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que les Crustacés Décapodes ont la possibilité de régénérer non seulement des appendices locomoteurs, mais aussi toutes sortes d'organes, et, en particulier, les appendices abdominaux. La faculté de régénération de ces organes, signalée par Morgan (1) a été utilisée par nous-même (2), (3) pour observer la morphologie des organes copulateurs, lorsqu'ils régénèrent chez les mâles de *Pachygrapsus marmoratus* féminisés par leur parasite, le Rhizocéphale *Sacculina carcini.* Nous avons repris nos expériences sur la régénération des appendices abdominaux de *Pachygrapsus marmoratus* en nous intéressant cette fois aux pléopodes des femelles sacculinées et aux pléopodes supplémentaires des mâles hyperféminisés, parasités par la Sacculine.

Rappelons tout d'abord que, chez les femelles indemnes de cette espèce, l'endopodite des pléopodes est plus long que l'exopodite; au contraire,

chez les femelles sacculinées l'endopodite est réduit et devient beaucoup plus court que l'exopodite : c'est une des transformations extérieures de la femelle à Sacculine interne qui permet de reconnaître les femelles dont le parasite est à ce stade. Quant aux mâles, qui sont beaucoup plus modifiés par la Sacculine et qui tendent à prendre l'aspect extérieur de la femelle, ils peuvent acquérir des pléopodes sur les segments 3, 4 et 5 où ils n'en portent habituellement pas; ces pléopodes sont alors semblables à ceux des femelles parasitées et présentent toujours la réduction de l'endopodite que nous venons de signaler chez celles-ci.

D'autre part, nous avions émis l'hypothèse que l'ablation des pédoncules oculaires entraverait la féminisation de l'abdomen de *Pachygrapsus marmoratus* chez les mâles parasités qui ne sont encore qu'au début de leur infestation ([3]), ([4]), mais ne ferait pas régresser les caractères sexuels (pilosité, féminisation de l'abdomen) déjà apparus ou modifiés sous l'influence du parasite.

Enfin, les organes copulateurs des mâles sacculinés régénérant sous une forme plus féminisée que leur forme antérieure ([2]), nous étions conduite à penser que la Sacculine avait une action plus forte sur des organes en formation, tels que les appendices en régénération, que sur des organes préalablement formés.

Pour vérifier ces différentes hypothèses nous avons observé la régénération des pléopodes des femelles parasitées et des pléopodes supplémentaires des mâles sacculinés, opérés ou non des pédoncules oculaires.

Dans ces expériences les pléopodes du côté gauche ont chaque fois été coupés, ceux du côté droit ont été laissés comme témoins.

On observe d'abord que :

1° Le régénérat se forme à l'intérieur de la partie terminale du moignon, ce qui, chez les Crustacés, semble être général à tous les appendices qui ne sont pas des appendices locomoteurs; le régénérat est libéré à la mue qui suit l'ablation des pléopodes, à condition qu'elle ne se produise pas trop rapidement après l'ablation; le régénérat grandit ensuite à chaque mue.

2° La régénération d'un appendice abdominal est d'autant plus lente que la coupure a été effectuée plus près de la base. La régénération est très lente lorsque l'organe a été coupé dans le sympodite; elle est relativement rapide quand elle a été pratiquée à la naissance de l'endopodite et de l'exopodite; mais néanmoins la vitesse de régénération n'atteint jamais celle des appendices locomoteurs.

3° En régénérant, les pléopodes passent par une forme proche de la forme juvénile, et cela, même chez les femelles pubères; au début de la régénération, les deux rames de l'endopodite et de l'exopodite sont accolées l'une à l'autre et ne possèdent absolument aucun ornement, semblables en cela aux pléopodes des femelles juvéniles. Aux mues suivantes l'endopodite et l'exopodite s'arquent et finalement la pilosité apparaît. Les étapes de l'état juvénile à l'état adulte se succèdent en phases accélérées.

Cette dernière observation est à rapprocher des résultats obtenus par H. Charniaux-Cotton ([5]) sur le deuxième gnathopode d'*Orchestia gammarella*.

Première expérience. — A certaines femelles saines, les pédoncules oculaires ont été enlevés, à d'autres ils ont été laissés. Dans les deux cas le pléopode régénéré a possédé un endopodite et un exopodite dont les dimensions étaient dans le même rapport que celles de l'endopodite et de l'exopodite du pléopode témoin, l'endopodite étant légèrement plus long que l'exopodite.

Les détails de la régénération et les différences observées dans l'évolution du régénérat chez les animaux opérés ou non des pédoncules oculaires seront donnés dans une publication ultérieure.

Deuxième expérience. — Les pléopodes ont été enlevés à des mâles et à des femelles à Sacculine interne; les animaux ont gardé leurs pédoncules oculaires. Les animaux en expérience ont tous régénéré des pléopodes dont l'endopodite était réduit par rapport à ceux des femelles saines de même taille; parfois la réduction de l'endopodite était équivalente à celle de l'organe témoin; parfois elle était plus accentuée.

Troisième expérience. — Les pléopodes ont été enlevés à des mâles et à des femelles à Sacculine interne, mais qui avaient été opérés des pédoncules oculaires. Les pléopodes ont également régénéré un endopodite réduit; la réduction a toujours été équivalente à celle des pléopodes témoins; jusqu'à présent nous n'avons jamais observé une réduction plus importante de l'endopodite régénéré que de l'endopodite témoin.

Quatrième expérience. — Les animaux, mâles et femelles, étaient porteurs de Sacculine externe; nous avons à la fois enlevé des pédoncules oculaires et le sac externe de la Sacculine pour permettre aux animaux de muer ([6]). Lorsqu'ils ont mué deux ou trois fois, les pléopodes ont régénéré sous une forme réduite, semblables en cela aux pléopodes témoins; chez d'autres, l'endopodite a régénéré sous une forme réduite mais aberrante (l'extrémité est fourchue), qui ne rappelle aucun appendice mâle ou femelle de *Pachygrapsus marmoratus.*

Conclusions. — 1° L'ablation des pédoncules oculaires n'a pas d'effet sur la morphologie de l'organe régénéré; celui-ci régénère chez les animaux sacculinés sous la même forme réduite que le pléopode témoin.

2° L'ablation simultanée des pédoncules oculaires et de la Sacculine externe ne provoque pas chez les femelles la régénération d'un organe normal à la place de l'organe réduit qui a été enlevé; les mâles régénèrent également un organe réduit et gardent, même après la mort du sac viscéral de la Sacculine, la possibilité de régénérer un pléopode.

Ces résultats confirment donc l'hypothèse que nous avions avancée antérieurement ([3]) : les caractères acquis sous l'influence de la Sacculine le sont définitivement, et rien ne semble pouvoir les modifier, même après la mort du parasite.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) *Zool. Bull.*, 1, 1898, p. 287.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1211.

(3) *Arch. Zool. exp. gén.*, 1958 (sous presse).

(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1082.

(5) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2142.

(6) *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, n° 1039, 1954.

(*Laboratoires du Musée Océanographique de Monaco.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude des thiamine-pyrophosphatases extraites de souches de* Saccharomyces cerevisiæ. Note (*) de M. **Jean Tavlitzki**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les différences d'activité thiamine-pyrophosphatasique qui caractérisent deux souches de levure et qui sont génétiquement contrôlées sont le fait de thiamine-pyrophosphatases qui diffèrent nettement par leur optimum de pH et par leur activité.

Au cours de l'étude du métabolisme de la cocarboxylase chez des souches de levure, il a été trouvé que l'une d'elles (276_3 *b*) possède une thiamine-

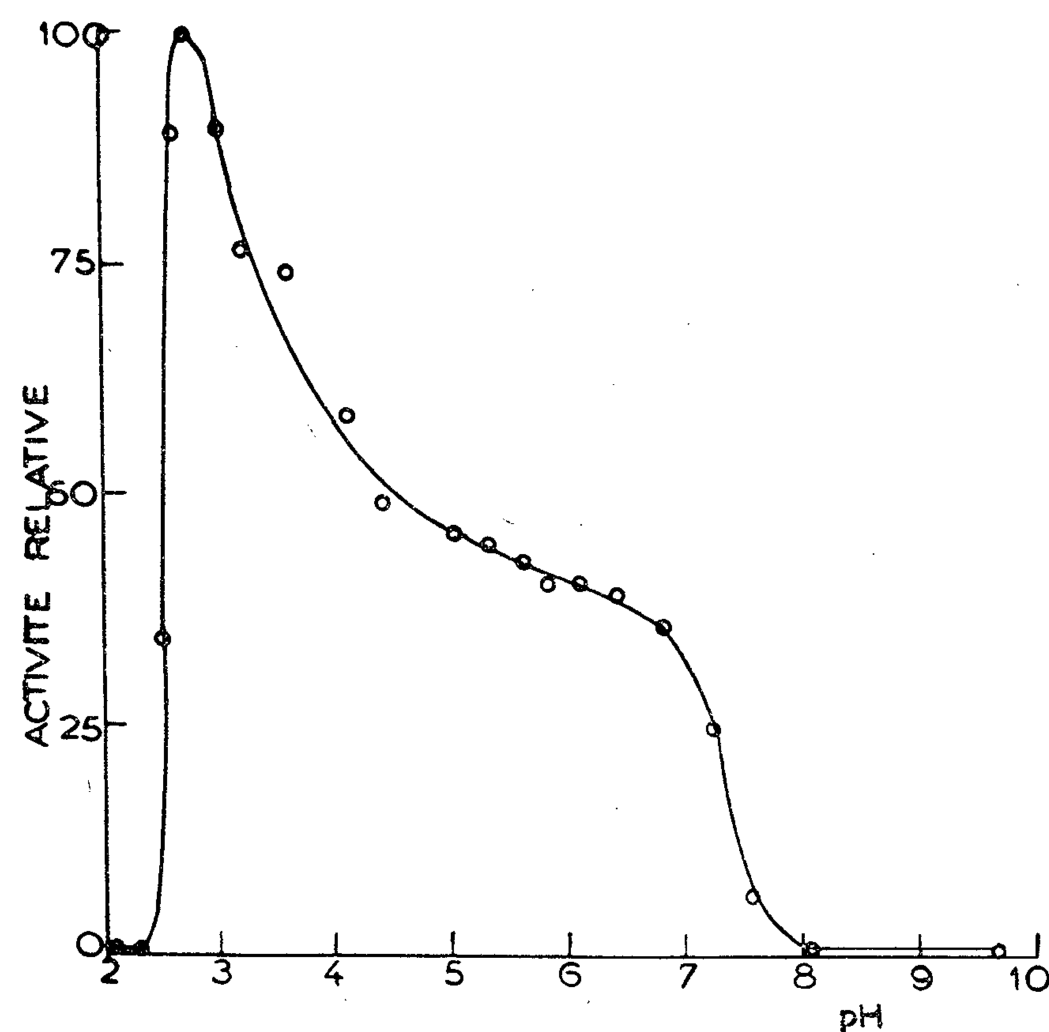


Fig. 1.

pyrophosphatase très active, alors que l'activité correspondante d'une autre souche (276_3 *d*) provenant du même asque est très faible (1). L'analyse des huit clones haploïdes issus de deux asques formés dans le croise-

ment 276_3 *b* × 276_3 *d* a montré que chaque asque fournit deux clones dont l'activité est faible et du même ordre de grandeur que celle de la souche 276_3 *d*, l'activité des deux autres étant proche de celle de l'autre souche ([2]). Ces résultats suggèrent que les deux souches parentes diffèrent par un seul gène quant au caractère étudié bien que l'analyse ne porte que sur un trop petit nombre d'asques pour qu'on puisse écarter l'éventualité de mécanismes plus complexes.

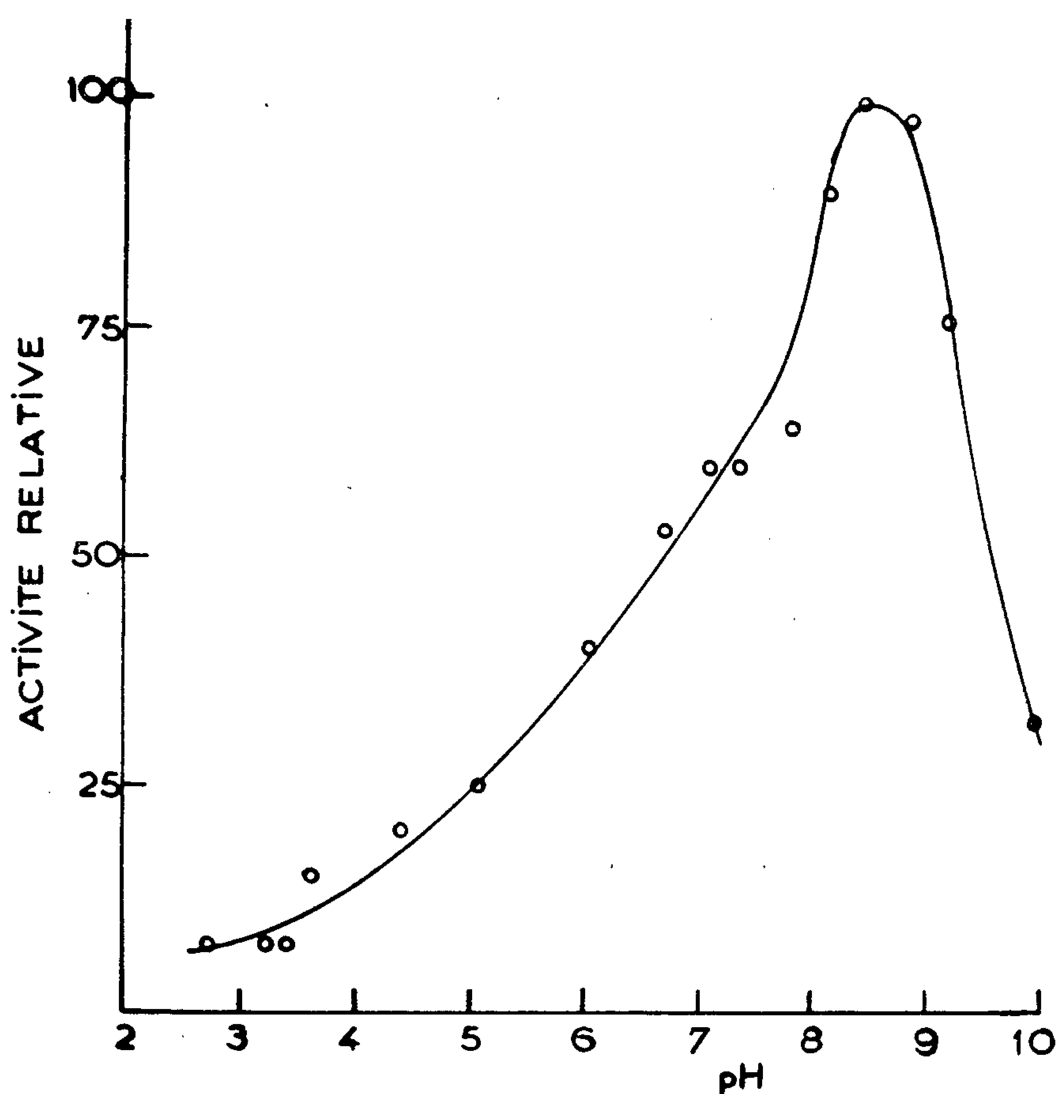


Fig. 2.

Quelle est la cause de la différence entre les activités des cellules des souches 276_3 *b* et 276_3 *d* ? Ces activités sont-elles le fait d'une même enzyme ou d'enzymes différentes ? Les résultats de l'étude effectuée à ce sujet sont les suivants :

1° Les thiamine-pyrophosphatases (TPP ases) des deux souches ont en commun certaines caractéristiques : elles ne sont ni activées ni inactivées par la dialyse, peuvent être mises en évidence dans les cellules intactes et sont inhibées par la thiamine. Les activités enzymatiques sont du même ordre de grandeur que les souches soient cultivées en milieu synthétique ou complexe, et le magnésium qui n'est pas nécessaire à l'activité enzymatique la stimule.

2° Les différences d'activité des enzymes extraites des deux souches ne sont dues ni à la présence d'inhibiteurs ou d'activateurs dissociables ni à une enzyme détruisant la TPP ase de la souche 276_3 *d*.

3° L'examen des courbes d'activité en fonction du pH montre clairement que les enzymes des deux souches ont des optimums très différents. La figure 1 permet de constater tout d'abord que l'enzyme extraite de la souche 276_3 *b* possède un optimum d'activité très net à pH 2,7, l'activité décroissant très rapidement de part et d'autre de cet optimum. Pour les pH inférieurs à 2,4 et supérieurs à 7,6 l'activité du broyat est inférieure à 2 % du maximum d'activité, les conditions de l'expérience (3) permettant de déceler des activités (4) de l'ordre de 10 et l'activité au pH optimum étant de l'ordre de 370.

Il s'agit donc d'une thiamine-pyrophosphatase « acide ».

Dans les mêmes conditions (5) l'enzyme extraite de la souche 276_3 *d* montre un optimum d'activité situé entre pH 8,4 et 8,8 (*fig.* 2), l'activité à ce pH étant égale à 5. On ne décèle à pH 2,7 qu'une activité environ 1000 fois plus faible que celle de l'enzyme de la souche 276_3 *b*. Il s'agit donc ici d'une thiamine-pyrophosphatase « alcaline ».

Les résultats obtenus permettent donc de conclure que les activités des deux souches sont le fait de thiamine-pyrophosphatase différentes, l'une acide, l'autre alcaline.

En outre, les cellules de la souche 276_3 *d* ne possèdent que la TPP ase alcaline et sont totalement dépourvues de TPP ase acide. Inversement les cellules de la souche 276_3 *b* ne possèdent que la TPP ase acide et sont dépourvues de TPP ase alcaline : en effet, en modifiant les conditions des déterminations de façon à ce que des activités inférieures à 0,6 puissent être mesurées on ne note aucun optimum pour les pH alcalins, résultat qui est corroboré par ceux qu'on obtient avec l'enzyme purifiée de la même souche et qui feront l'objet d'une prochaine publication.

Il est vraisemblable que les enzymes mises en évidence diffèrent par leur structure. Les souches 276_3 *b* et 276_3 *d* sont donc caractérisées chacune par une enzyme dont l'autre est dépourvue et les résultats obtenus avec les souches issues de leur croisement suggèrent que chacune de ces enzymes est sous la dépendance d'un gène qui semble contrôler sa structure.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2016.

(2) J. Tavlitzki, *Comptes rendus* note 1, 247, 1958, p. 1248.

(3) Conditions : Protéines de broyat dialysé : 10 μg par ml; tampon véronal-acétate M/35; durée d'incubation 60 mn à 28° C; concentration finale en cocarboxylase, 2.10^{-4} M; volume total, 5 ml. Dosage de l'ion orthophosphate libéré, selon M. Rockstein et P. W. Herron, *Analyt. Chem.*, 23, 1951, p. 1500.

(4) Microgrammes de phosphore libérés par heure par milligramme de protéines.

(5) Seule la quantité de protéines (100 μg/ml) diffère.

(*Laboratoires de Génétique physiologique du C. N. R. S.
et Laboratoire de Chimie biologique, Institut de Biologie Physico-Chimique
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature des acides gras des divers lipides hépatiques du Rat.* Note (*) de M[lle] **Annick Louedec** et M. **Marc Pascaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On établit par chromatographie en phase gazeuse que 60 % des acides gras des phosphoglycérides sont saturés (surtout stéarique) alors que 66 % des acides des glycérides et 80 % de ceux des esters du cholestérol sont désaturés (surtout oléique). La composition des acides gras non estérifiés pose le problème de leur signification biologique.

L'étude de certains aspects du métabolisme des lipides est maintenant permise par l'utilisation de techniques fines de séparation chromatographique. Le partage en phase gazeuse selon la technique de A. T. James et A. J. P. Martin (1) permet seul l'identification complète des divers acides gras présents dans les lipides biologiques. Nous donnerons ici nos résultats concernant les lipides hépatiques du Rat blanc.

Conditions expérimentales. — On utilise, après un jeûne de 12 h, des rats mâles Wistar adultes soumis à un régime normal équilibré. Le foie est perfusé afin d'éliminer les lipides sanguins. La séparation des divers esters est effectuée selon des techniques décrites antérieurement (2), (3). On a séparé en outre les acides gras non estérifiés.

Extraction des acides gras non estérifiés (AGNE). — Les AGNE sont extraits de la fraction non-phospholipidique, en solution dans l'éther de pétrole, par une solution N/100 de potasse dans du méthanol 50 %.

Analyse des méthyl-acides gras sur appareil de Martin. — Colonnes : longueur 130 cm, diamètre 4 mm. Phase stationnaire (polaire) : polyéthylèneglycol adipate 30 % sur célite (communication personnelle de A. T. James). Température : 173°. Pression : 1 kg/cm². Détecteur « gaz-densité-balance ». Le tableau I présente les temps de rétention des divers esters méthyliques, rapportés au méthyl-palmitate.

Tableau I.

Temps de rétention des méthyl-acides gras, rapportés au méthyl-palmitate, sur polyéthylèneglycol adipate à 173°.

	Temps.		Temps.
Méthyl-laurate	0,24	Méthyl-stéarate	1,98
» tridécanoate	0,34	» oléate	2,30
» myristate	0,48	» linoléate	2,72
» pentadécanoate	0,70	» linolénate	3,39
» palmitate	1	» eicosotriénoate	6
» palmitoléate	1,13	» arachidonate	6,80
» margarate	1,44		

Résultats et discussion. — Nous envisagerons les acides gras estérifiés (AGE) présents dans les divers lipides, puis les acides non estérifiés.

Acides gras estérifiés. — La figure 1 présente les chromatogrammes-types relatifs aux divers lipides. L'acide stéarique est prépondérant dans les phosphoglycérides, l'acide oléique dans les triglycérides et esters du cholestérol. Dans ces derniers lipides, l'acide saturé prépondérant est

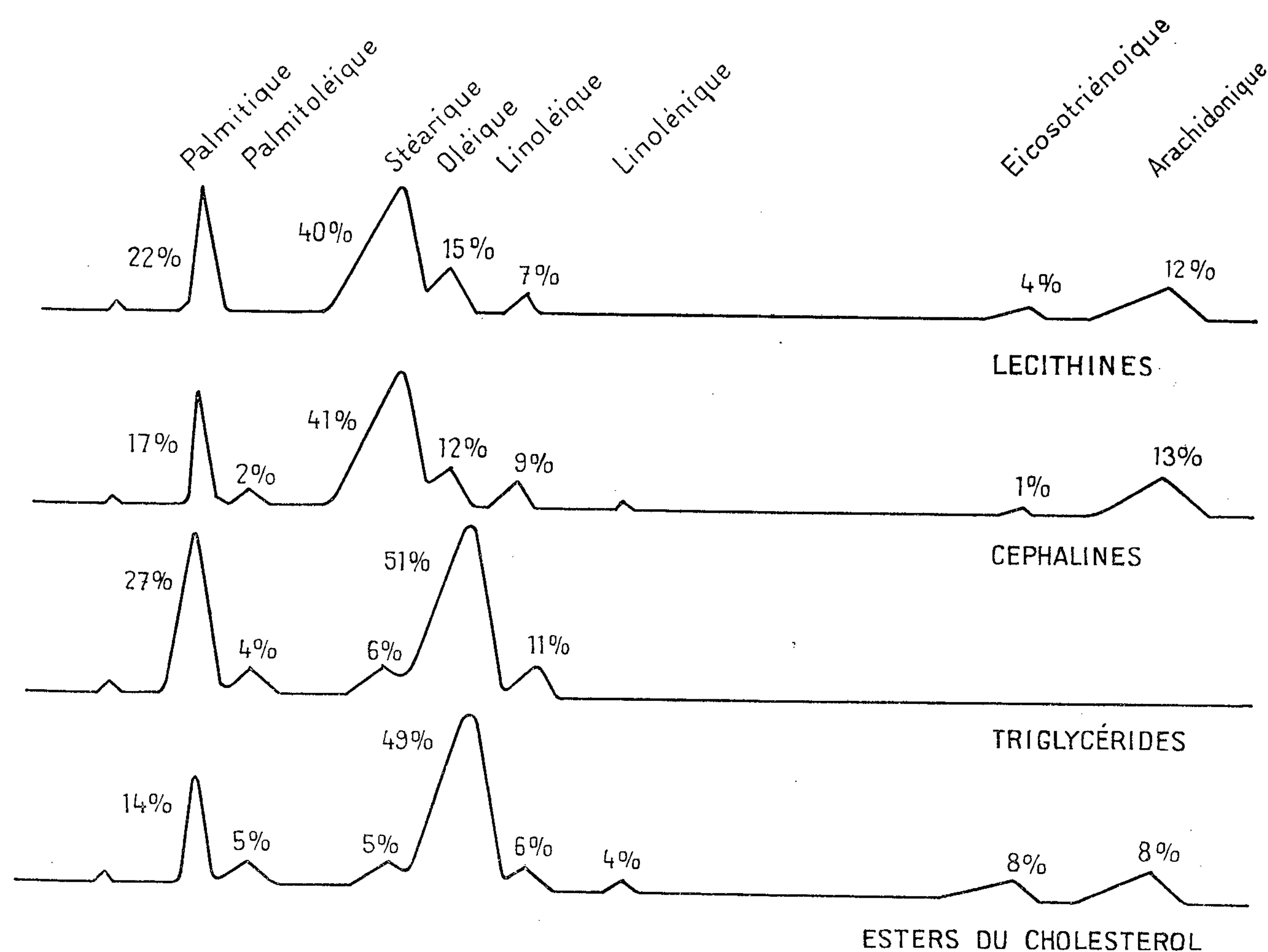


Fig. 1. — Analyse des acides gras estérifiés.

l'acide palmitique. Ces prépondérances expliquent des incorporations préférentielles d'AG observées par divers auteurs après administration d'AG marqués.

Parmi les AG polydésaturés supérieurs caractérisant les phosphoglycérides et esters du cholestérol, nous remarquons l'acide eicosotriénoïque (identifié par A. T. James). Nous avons détecté dans les céphalines de pentaènes et hexaènes non figurés par suite de leur très long temps de rétention.

Si nous groupons les AG en saturés et désaturés, leurs proportions respectives dans les phosphoglycérides et triglycérides nous suggèrent des structures simples que nous considérons comme les plus probables (tableau II). De façon générale, les AG désaturés estérifieraient la fonction

alcool primaire (en α), les saturés la fonction alcool secondaire (en β), ce de façon préférentielle mais non exclusive.

TABLEAU II.

Acides gras saturés et désaturés dans les esters du glycérol.

	Acides gras saturés (S).	Acides gras désaturés (NS).	Structures probables.
Triglicérides	33 %	66 %	—NS —S —NS
Phosphoglycérides	60 %	40 %	—NS —S — et —S —S —

Acides gras non estérifiés. — Ils constituent environ 2 % de la fraction non-phospholipidique, soit 0,3 à 0,5 mg par gramme de foie frais. La figure 2

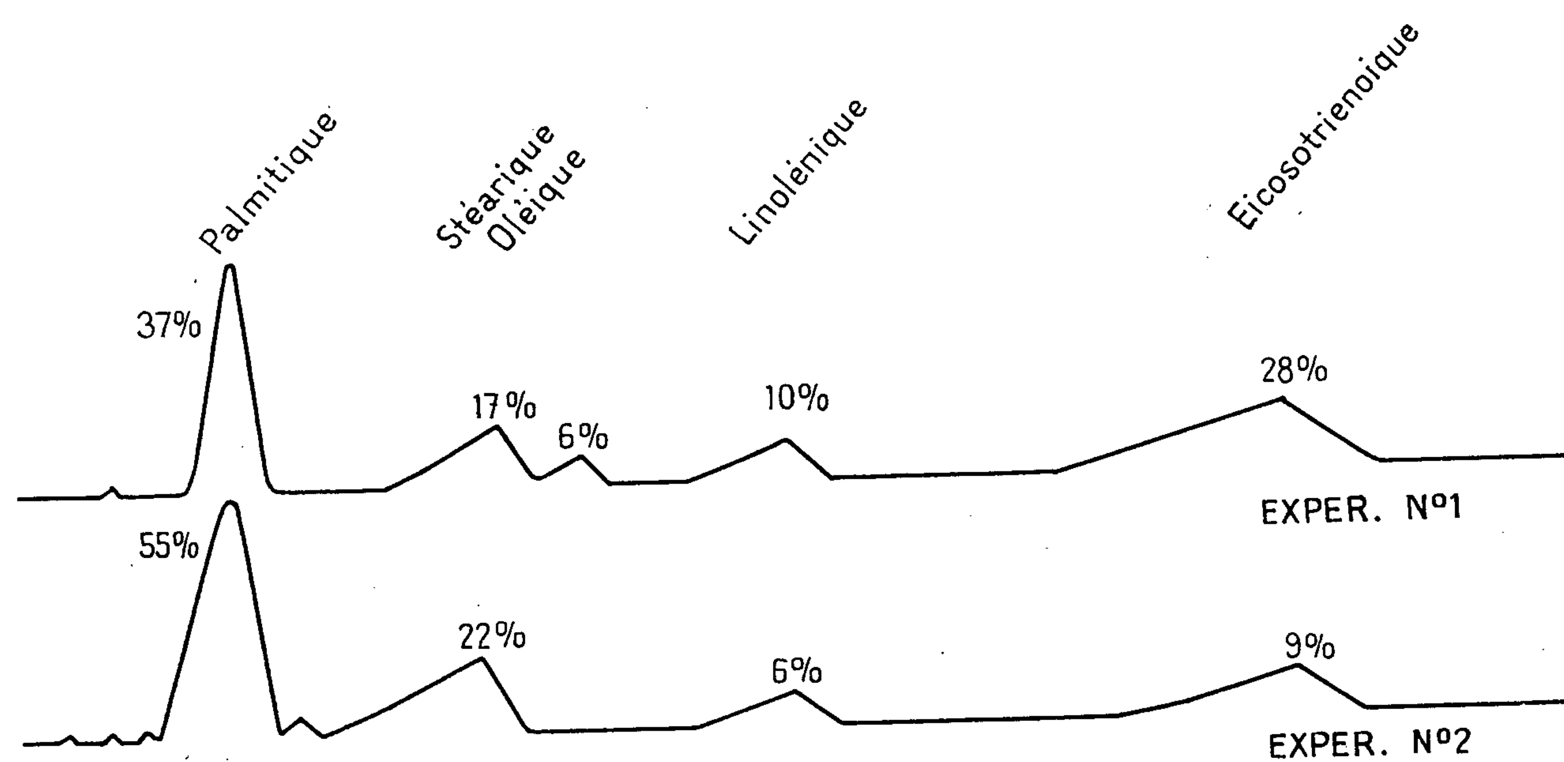


Fig. 2. — Analyse des acides gras non estérifiés.

présente les chromatogrammes relatifs à deux analyses. Nous remarquons : la prépondérance des AG saturés (surtout palmitique), la quasi-absence de l'acide oléique, la présence des acides linolénique et eicosotriénoïque, l'existence de traces d'acides tridécanoïque et pentadécanoïque.

La comparaison des analyses des AGE des divers lipides, d'une part, des AGNE, d'autre part, suggère que les AGNE ne proviendraient pas de l'hydrolyse des lipides tissulaires mais constitueraient une réelle entité biologique. Ces AGNE hépatiques pourraient représenter, d'une part,

les AG nouvellement synthétisés, d'autre part, ceux en échange, soit dans le foie entre divers lipides, soit entre le foie et le plasma.

CONCLUSION. — L'analyse des acides gras des divers lipides hépatiques met en évidence des prépondérances caractéristiques : stéarique dans les phosphoglycérides, oléique dans les triglycérides et esters du cholestérol, polydésaturés supérieurs dans les phosphoglycérides et esters du cholestérol. Les acides gras non-estérifiés, de composition entièrement originale, apparaissent comme une réelle entité tissulaire. Ces résultats suggèrent et confirment des métabolismes différentiels actuellement à l'étude, notamment en fonction du régime.

(*) Séance du 13 octobre 1958.

(1) A. T. JAMES et A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, **63**, n° 1, 1956, p. 144-152.

(2) M. PASCAUD, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1312.

(3) A. LOUEDEC, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1619.

(*Institut de Recherches sur le Cancer,*
Département de Chimie et Physiologie cellulaires,
16 *bis, avenue P.-V.-Couturier, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches chronaximétriques comparatives sur les effets de quelques substances vitaminiques* (*stigmastérol, carnitine, acide thioctique*). Note (*) de MM. **RAOUL LECOQ**, **PAUL CHAUCHARD** et Mme **HENRIETTE MAZOUÉ**, présentée par M. René Fabre.

Les modifications chronaximétriques observées après injections des vitamines (injections isolées et injections succédant à une injection préalable d'un corps différent) permettent de tirer des enseignements sur le mode d'action de ces substances; nous avons appliqué ces techniques à l'étude du stigmastérol, de la carnitine et de l'acide thioctique.

Déjà, le stigmastérol, la carnitine et ses dérivés : carnitate de carnitine et complexe vitaminique T de Goetsch, ainsi que l'acide thioctique, ont fait l'objet de recherches de l'un de nous (1), spécialement en ce qui concerne leur retentissement sur la réserve alcaline plasmatique des lapins qui les reçoivent en injection intraveineuse; il nous a paru intéressant d'étendre les données ainsi acquises par la technique chronaximétrique que nous avons mise en œuvre antérieurement pour l'étude de diverses substances spécialement les vitamines (2) et les hormones (2). Nous en exposerons brièvement ci-après les résultats essentiels.

1. Nos premières recherches portèrent sur les effets directs de ces diverses substances sur l'excitabilité nerveuse périphérique appréciée par la mesure des chronaxies nerveuses des nerfs moteurs de l'extension et de la flexion des orteils du rat blanc adulte, normal, après injection sous-cutanée ou

intrapéritonéale. Les quantités injectées furent de 1,25 mg de stigmastérol, de 2,5 mg de chlorhydrate de carnitine, de 2,5 mg de carnitate de carnitine, de 50 unités du complexe vitaminique T de Goetsch ou de 2,5 mg d'acide thioctique.

Seul, le stigmastérol a une action monophasique, avec diminution des chronaxies nerveuses et égalisation à niveau bas, traduisant une phase d'excitation nerveuse qui s'étend sur une quinzaine de minutes. Les injections des autres substances exercent sur le système nerveux une action diphasique : la période d'excitation avec diminution des chronaxies nerveuses, d'une durée de 5 à 10 mn, étant suivie d'une période de dépression avec augmentation des mêmes chronaxies se prolongeant 15 à 20 mn. Toutes ces modifications, disparaissant sous anesthésie, se montrent d'origine encéphalique.

2. Les mêmes injections furent pratiquées (selon notre technique des injections décalées) 1 h environ après une injection préalable de 2,5 cg de chlorure d'ammonium (substance acidogène) ou de 1,25 cg de carbonate monosodique ou bicarbonate de sodium (substance alcalogène), les chronaxies nerveuses de l'animal étant alors redevenues normales.

L'injection acidosique initiale laisse ultérieurement se manifester l'action sur le système nerveux du complexe vitaminique T de Goetsch et de l'acide thioctique, ce qui est en faveur d'une action acidogène tissulaire de ces substances. L'effet des autres corps essayés fut, à l'inverse, inhibé. L'injection alcalosique primitive n'entrave pas l'action nerveuse du stigmastérol, du chlorhydrate de carnitine et du carnitate de carnitine, ce qui laisse penser que ces substances exercent sur les tissus une action alcalogène.

Avant que de tirer une conclusion de ces essais, nous avons fait succéder ces mêmes injections à des injections préalables de vitamines ou d'hormones, dont les effets acidogènes ou alcalogènes sont bien connus (total-B, acide ascorbique, extrait anté-hypophysaire, post-hypophysaire, etc.). Les vitamines ou hormones alcalosiques (total-B et extrait anté-hypophysaire) neutralisent l'action nerveuse du chlorhydrate de carnitine, du carnitate de carnitine, du complexe vitaminique T et de l'acide thioctique. Les vitamines ou hormones acidosiques (acide ascorbique et extrait post-hypophysaire) neutralisent l'action nerveuse du chlorhydrate de carnitine, du carnitate de carnitine, du complexe vitaminique T et de l'acide thioctique.

Rapprochant ces résultats des modifications de la réserve alcaline plasmatique antérieures, nous notons les observations suivantes : le stigmastérol qui exerce sur les tissus et sur le sang une action alcalosique, se comporte cependant comme une substance acidosique vis-à-vis des autres vitamines et des hormones (il en est ainsi de la vitamine F). Le chlorhydrate et la carnitate de carnitine, comme le complexe T, exercent une action inverse

sur le sang et les tissus, l'acidose sanguine de la première correspondant à une alcalose tissulaire dans le premier cas (ce qui est à rapprocher des effets de la cortisone), le contraire s'observe avec le complexe T, mais toutes ces substances agissent sur les autres vitamines et les hormones comme des substances alcalosiques. L'acide thioctique paraît exercer une action alcalosique sanguine aux dépens des tissus, mais se comporte finalement vis-à-vis des vitamines et hormones comme une substance alcalosique.

3. D'autres injections décalées furent tentées en vue de déceler des synergies ou antagonismes possibles. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence l'action synergique du calciférol et du stigmastérol, du glutathion et de l'acide thioctique, ainsi que l'antagonisme de l'acétate de prégnénolone et du stigmastérol (corps dont les formules sont voisines), ainsi que du stigmastérol et du complexe vitaminique T.

Conclusions. — L'étude des effets chronaximétriques du stigmastérol, de la carnitine (et de ses dérivés) et de l'acide thioctique fournit quelques enseignements sur l'action très complexe de ces substances.

L'action alcalosique sanguine et tissulaire du stigmastérol n'empêche pas ce corps d'inverser son action vis-à-vis des autres vitamines et des hormones. A l'opposé, la carnitine qui cause une acidose sanguine et le complexe T une acidose tissulaire se comportent en définitive vis-à-vis des hormones et vitamines comme des substances alcalosiques. Enfin, l'acide thioctique qui paraît exercer aux dépens des tissus des effets alcalosiques sanguins conserve des réactions également alcalosiques vis-à-vis des hormones et vitamines.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) R. Lecoq, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3287 et 3542; **247**, 1958, p. 1257.

(2) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 31; **222**, 1946, p. 818; **230**, 1950, p. 1315; **231**, 1951, p. 830.

(3) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2045 et 2146; **237**, 1953, p. 1552; **238**, 1954, p. 934; **240**, 1955, p. 366.

(Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire et École des Hautes Études, Laboratoire de Neurophysiologie.)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du cis-isosafrole et du trans-isosafrole pour la Souris.* Note de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. René Fabre.

Les deux isosafroles stéréoisomériques, pour la Souris, ne présentent pas de différence de toxicité accusée, à l'inverse de ce qui avait été observé pour les deux stéréoisomères de l'anéthole. La toxicité proximale du trans-isosafrole (convulsivant) est cependant plus élevée que celle du safrole et du cis-isosafrole.

Hoering et Baum ont isolé en 1909 le trans-isosafrole ([1]). La préparation du cis-isosafrole à l'état chimiquement pur n'a été réalisée (à partir de 70 t d'isosafrole brut) qu'en 1957 par Naves et Ardizio ([2]); nous devons à ces derniers auteurs le couple des deux stéréoisomères de l'isosafrole dont nous avons étudié la toxicité comparativement à celle du safrole ([3]), ([4]). Ces dérivés répondaient aux constantes ci-après :

	Cis-isosafrole.	Trans-isosafrole.
F(°C).............	$-21°,5$	$+8°,2$
d_4^{20}...............	1,1182	1,2206
d_D^{20}...............	1,56910	1,57818

Les essais ont été entrepris sur des souris blanches (var. Swiss) de 20 ($\pm$1) g, par administration intrapéritonéale de cis-isosafrole et de trans-isosafrole. Pour chaque substance étudiée, après essais préliminaires, les pourcentages de mortalité ont été déterminés sur 15 à 18 séries de 10 souris. Les tableaux ci-après résument les résultats obtenus (ensemble de 550 animaux) :

Quantités administrées (g/kg).	Durée des épreuves.										
	Heures.				Jours.						
	1.	3.	6.	12.	1.	2.	3.	4.	6.	11.	20.
					Série du safrole.						
0,15......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,20......	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10
0,25......	0	0	0	0	10	10	30	30	30	30	30
0,50......	0	0	0	0	0	30	30	30	50	70	70
1,00......	0	0	0	0	0	10	20	20	20	30	30
1,50......	0	0	0	0	0	10	30	60	70	70	70
2,00......	0	0	0	0	0	10	10	20	40	100	100
3,00......	0	0	10	30	30	50	80	90	100	100	100
4,00......	0	0	10	30	30	70	80	90	100	100	100
5,00......	0	20	20	40	80	80	100	100	100	100	100
					Série du cis-isosafrole.						
0,25......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,50......	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10
1,00......	0	0	0	10	10	40	50	70	70	70	70
1,25......	0	0	10	20	30	50	50	50	50	50	50
1,50......	0	0	0	10	40	70	70	70	70	70	70
1,75......	0	0	10	20	50	80	80	80	80	80	80
2,00......	0	0	0	30	70	70	70	70	70	70	70
2,50......	0	0	0	70	100	100	100	100	100	100	100
3,00......	0	10	10	80	100	100	100	100	100	100	100

Série du trans-isosafrole.

0,50......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,75......	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
1,00......	0	0	0	0	20	40	40	50	50	50	50
1,25......	0	0	30	30	40	60	60	60	60	60	60
1,50......	0	0	30	60	70	90	90	90	90	90	90
1,75......	0	0	40	80	100	100	100	100	100	100	100
2,00......	0	30	30	70	100	100	100	100	100	100	100
2,25......	10	60	80	100	100	100	100	100	100	100	100
2,50......	30	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100

Les résultats obtenus conduisent aux données caractéristiques (⁵) ci-après :

	Essais à échéance de 24 h.		
(g/kg).	Safrole.	Cis-isosafrole.	Trans-isosafrole.
Dose maximale jamais mortelle	0,20	0,75	0,50
» minimale toujours mortelle	>5,0	2,50	1,75
DL 50 (Kaerber).....................	≠3,5	1,68	1,28

Étude de la toxicité distale.

Jour de crise........................	11ᵉ jour	4ᵉ jour	4ᵉ jour
Dose infraléthale.....................	0,15	0,25	0,50
Indice d'agressivité...................	1,15	1,25	1,13

La symptomatologie des intoxications par le safrole et les isosafroles est caractérisée par un état d'agitation intense; toutefois, seul le trans-isosafrole provoque des convulsions violentes et peut déterminer la mort au terme de crises convulsives subintrantes. Si l'action toxique proximale du trans-isosafrole se manifeste plus précocement que celles du safrole et du cis-isosafrole la différence des toxicités distales des deux stéréoisomères est faible. Pour la Souris, l'écart très appréciable que nous avons indiqué (⁶) entre les toxicités des stéréoisomères de l'anéthole ne se retrouve pas entre les toxicités des stéréoisomères de l'isosafrole.

(¹) Hoering et Baum, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 3, 1909, p. 3076.
(²) Y. R. Naves et P. Ardizio, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1053.
(³) Ellinger, *in Handb. d. exper. Pharmak.*, (Heffter-Heubner, 1, p. 967, Springer, édit.).
(⁴) Heffter, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 35, 1895, p. 342.
(⁵) F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.
(⁶) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1465.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.)

PARASITOLOGIE. — *Le développement expérimental d'un Trématode du genre* Opisthioglyphe *Looss* (Digenea, Plagiorchiidæ), *parasite des Gammares.* Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

L'examen d'un grand nombre de *Gammarus pulex* L., recueillis dans l'Arc, petit fleuve côtier des Bouches-du-Rhône, a montré la présence régulière de deux espèces de métacercaires enkystées chez ces Amphipodes. L'une d'elles, qui fait l'objet de la présente Note, est très fréquente : en certains points du cours d'eau, le taux d'infestation des Gammares atteint 100 %; ailleurs il peut varier de 50 à 30 ou 15 %. Le matériel étudié a été prélevé à environ 5 km au Sud-Est d'Aix-en-Provence.

Les kystes chez les Gammares sont de forme ovoïde; ils mesurent 250 à 300 μ × 180 à 210 μ; leur paroi est épaisse de 3 μ; ils sont principalement localisés dans l'hépato-pancréas où leur nombre peut varier de 1 à 12 par sujet; ils peuvent aussi se trouver dans les péréiopodes ou en tout autre point du corps. La métacercaire, extraite par dissection, mesure 480 à 585 μ × 150 à 180 μ; elle possède une très grande ventouse orale (104 à 125 μ) et une ventouse ventrale beaucoup plus petite (49 à 55 μ). Le pharynx mesure 38 × 40 μ. Un très court œsophage est visible sur certains individus en extension. Les branches intestinales se terminent à peu de distance de l'extrémité du corps. Les organes génitaux sont déjà bien développés, à l'exception de l'utérus et des vitellogènes, mais je n'ai jamais observé de progénèse. L'ovaire (40 μ), régulièrement arrondi, est situé à droite, derrière l'acetabulum; les deux testicules sphériques (75 à 80 μ) sont accolés suivant un axe légèrement oblique par rapport à celui du corps; la poche du cirre, très volumineuse, est recourbée et entoure l'acetabulum. La vessie en Y, bourrée de granulations, présente une tige médiane très allongée et deux branches qui atteignent le bord postérieur de l'ovaire et de la poche du cirre. Les kystes contiennent toujours le stylet qui a persisté après son détachement de la cercaire; il est long de 25 μ et large de 4 μ; son extrémité est munie de deux cuspides, en arrière de la pointe principale.

Les caractères de cette métacercaire correspondent à ceux de la forme décrite par J. G. Baer (1943) chez des Gammares des environs de Genève et attribuée à *Opisthioglyphe megastomus* J. G. Baer; toutefois, l'étude de son développement expérimental amène à modifier en partie cette opinion.

Des essais de contaminations tentés chez de jeunes canards et chez des pigeons ont d'abord donné des résultats négatifs; par contre, l'infestation a été positive, à plusieurs reprises, chez de jeunes chats.

Le développement est très rapide : 72 h après le repas, les chats ren-

ferment en grand nombre, dans le dernier quart de l'intestin grêle, des parasites à vitellogènes fonctionnels, avec des œufs dans l'utérus. Le nombre de ces œufs varie de 29 à 41; la taille, à ce moment, atteint en moyenne 1,03 mm. Chez les sujets âgés de cinq jours, la longueur est à peine supérieure (1,06 mm) et le nombre des œufs compris entre 30 et 60. Les parasites âgés de dix jours mesurent 1,5 mm et renferment de 60 à 96 œufs.

Chez ces adultes de dix jours, le corps est allongé, à bords subparallèles, progressivement atténué en arrière; la plus grande largeur (0,30 à 0,36 mm) se situe vers le milieu de la distance qui sépare les deux ventouses. Les téguments sont spinulés dans le tiers antérieur. La ventouse orale, très grande, est plus longue que large (152 à 171 μ × 137 à 152 μ). L'acetabulum relativement petit (80 à 95 μ) est situé en avant du milieu du corps. Un court prépharynx est présent; le pharynx est plus large que long (68 à 72 μ × 45 à 53 μ); certains sujets en extension montrent un court œsophage, le plus souvent indistinct.

La topographie des organes génitaux correspond à la disposition qui existe chez la métacercaire. L'atrium génital s'ouvre à gauche du plan sagittal, au niveau de l'acetabulum ou immédiatement en avant. La poche du cirre, très grande et recourbée, renferme à sa base une grosse vésicule séminale interne bilobée. Les vitellogènes, formés de gros follicules, s'étendent de chaque côté, depuis l'extrémité postérieure, jusqu'au niveau du pharynx. L'utérus, assez court, décrit quelques circonvolutions entre le testicule antérieur et l'acetabulum. Les œufs mesurent 33 à 34 μ × 19 μ.

L'attribution d'un nom spécifique à ces sujets expérimentaux soulève quelques difficultés. Parmi les représentants du genre *Opisthioglyphe* parasites de Mammifères, on doit éliminer sans hésitation *O.* (*Rubenstrema*) *exasperatum* (Rudolphi) dont la taille atteint 4,6 mm, les œufs 67 à 71 μ, avec une ventouse orale relativement petite et une poche du cirre préacétabulaire.

O. instabile (Dujardin) qui mesure 1,25 mm est aussi à écarter en raison de l'extension de ses vitellogènes localisés dans les deux tiers postérieurs du corps; il en est de même pour *O. locellus* Kossack, petite espèce (506 à 592 μ) chez laquelle les vitellogènes ne dépassent pas la région acétabulaire.

Les caractères de l'*Opisthioglyphe* obtenu chez le Chat concordent bien avec ceux d'*O. megastomus* J. G. Baer 1943, parasite comme les précédents de la Musaraigne d'eau (*Neomys fodiens* Schreb.), mais la taille de ces sujets expérimentaux est beaucoup plus grande, dépassant le double et pouvant atteindre le triple. (La longueur d'*O. megastomus* n'excède pas 600 μ.) Pour cette raison, je propose de désigner sous le nom d'*O.*

megastomus forma *major* les vers dont j'ai étudié le développement expérimental.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

MICROBIOLOGIE. — *Titrage biologique des préparations de spores de* Bacillus thuringiensis *Berliner*. Note (*) de MM. **Antoine Bonnefoi, Albertus Burgerjon** et **Pierre Grison**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La Note décrit une méthode de titrage biologique des préparations de spores de *Bacillus thuringiensis* Berliner permettant de définir d'une manière constante en « Unités biologiques » la virulence de ces préparations à l'égard des chenilles de *Pieris brassicæ* L. Cette valeur est basée sur la comparaison des DL 50 obtenues avec la préparation à éprouver et une préparation étalon par rapport à la DL 50 étalon standard.

La description, l'obtention et l'utilisation des préparations de spores de *Bacillus thuringiensis* Berl. pathogènes pour les larves de nombreux Lépidoptères ont déjà été décrites ([1]). La difficulté de les titrer bactériologiquement ou chimiquement nous a amenés à mettre au point une méthode de titrage biologique basée sur la technique du contrôle de leur virulence à l'égard des chenilles de *Pieris brassicæ* L. ([2]), ([3]).

On établit une courbe de mortalité finale des chenilles de *P. brassicæ* en utilisant cinq concentrations successives de la préparation à éprouver. La DL 50 est calculée par la méthode classique, c'est-à-dire en transformant la courbe de mortalité finale en une droite par la transformation de l'échelle de mortalité en valeur « probit » et par le choix des concentrations en progression logarithmique.

Nous nous sommes aperçus que les basses valeurs de mortalité sont peu utilisables, comme Shepard le fait remarquer ([4]). Nous choisissons donc les concentrations de sorte que les pourcentages de mortalité se situent entre 20 et 95 %, ce qui nécessite un test préliminaire d'orientation.

La température et l'hygrométrie relatives sont respectivement de 25° et de 75 % dans la chambre climatisée pendant toute la durée du test.

Le stade des chenilles utilisées dans les essais est rigoureusement déterminé et homogène pour tous les individus des différents lots. Pour cette raison on prend des chenilles en « prémue », ce qui est très facilement reconnaissable chez *P. brassicæ* et de cette façon tous les individus absorbent de la nourriture infectée aussitôt après la mue. Ces insectes sont prélevés dans un élevage de larves du troisième stade effectué à 20° C : c'est donc avec des larves du quatrième stade venant de muer, et placées sur l'échantillon de feuille de chou traité, qu'est déterminée la dose léthale (DL 50).

Malgré le soin apporté à la sélection des insectes-tests, l'état physiologique des lots de chenilles de *P. brassicæ* peut varier durant le courant de l'année, sans que cela apparaisse dans le témoin. Aussi le titrage de chaque préparation nouvelle est-il comparé au résultat d'un essai réalisé simultanément dans les mêmes conditions avec une préparation étalon.

Le titrage biologique que nous proposons ici est formulé en « Unités biologiques » dont la valeur constante est établie grâce à la comparaison de la mortalité obtenue dans les deux préparations (échantillon à éprouver et étalon) et à la suite d'une correction basée sur une courbe de mortalité « standard » de l'étalon.

Supposons que x soit le nombre de milligrammes de l'échantillon mis en suspension dans 10 ml d'eau donnant la DL 50; y le nombre de milligrammes de l'étalon donnant la DL 50 dans le même test et y' le nombre de milligrammes de l'étalon donnant la DL 50 de la courbe « standard ». Cette dernière ne varie pas et y' est donc constant, tant qu'on ne change pas la préparation étalon.

Si l'on admet que le rapport inverse à celui donnant la dilution avec laquelle la DL 50 a été obtenue exprime un « titre brut » ou approximatif de l'efficacité de la préparation, soit $10\,000/x$ (le dividende représente les 10 000 mg ou 10 ml d'eau utilisés ici), on exprimera le « titre net » ou corrigé par la relation suivante : $10\,000/x \times (y'/y)$ dont le quotient représente le nombre d'unités biologiques par milligramme de la préparation.

Soit une préparation-étalon donnant une DL 50 standard pour une dilution de 20 mg pour 10 ml (y') et une DL 50 pour une dilution de 16 mg (y) au cours d'un essai dans lequel la préparation à titrer donne une DL 50 pour une dilution de 8,5 mg (x); le titre de cette préparation est de

$$\frac{10.000}{8{,}5 \times \frac{20}{16}} = 941 \text{ U. B./mg.}$$

Le rapport y'/y doit être aussi étroit et constant que possible car il interprète à la fois l'identité de l'état physiologique des chenilles dans les différents tests et l'homogénéité de la préparation étalon.

Pratiquement il n'est pas nécessaire de calculer la déviation standard et le titre pourra être exprimé à quelques dizaines d'unités biologiques près.

Lorsque la préparation-étalon s'épuise, il suffit d'étalonner une nouvelle préparation par rapport à la précédente. On effectuerait également cette substitution dans le cas où la préparation-étalon diminuerait de virulence. Les préparations actuelles n'ont pas perdu de leur virulence depuis deux ans, en sorte que nous n'envisageons pas encore le renouvellement de la préparation-étalon initiale.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) LEMOIGNE et al., *Entomophaga*, 1, 1956, p. 19-34.

(2) A. BURGERJON, *Ann. Épiph.*, 4, 1956, p. 677-686.

(3) A. BURGERJON, *Entomophaga*, 2, 1957, p. 129-135.

(4) H. SHEPARD, *Chemistry and toxicology of insecticides*, 1939.

(*Institut Pasteur de Paris, et I. N. R. A. Laboratoire de Lutte Biologique de La Minière.*)

CANCÉROLOGIE. — *L'histamine observée au contact d'une source de radium. Premiers essais.* Note de Mlle **SIMONE HATEM**, présentée par M. Christian Champy.

L'histamine après exposition à une source de radium est altérée.

De récents travaux ont établi que l'histamine forme avec les substances chimiques cancérigènes un complexe hydrosoluble (1), (2).

Ce complexe semble jouer, dans le mécanisme de la cancérisation, un rôle d'autant plus déterminant que le taux de l'histamine se révèle nettement et anormalement abaissé dans les tumeurs malignes (3), (4).

Si l'on considère d'autre part que les antihistaminiques augmentent la mortalité des animaux irradiés (5), il y a lieu de se demander peut-être si les radiations de courte longueur d'onde ne sont pas sans action sur l'amine.

L'histamine, à l'état surfondu, a été mise au contact d'une source ponctuelle de 10 mg de radium élément au laboratoire de Physique médicale. L'irradiation a été faite en présence d'air et l'histamine était dans un tube de verre.

L'histamine témoin avait la même origine, la même préparation et le même âge que l'histamine observée.

On relève, après 24 h d'irradiation, les résultats suivants :

a. L'histamine (Hi) observée est moins visqueuse que l'histamine témoin :

Temps d'écoulement dans un capillaire (T° = 25°).

	Hi témoin.	Hi observée.
Temps 0	0 m 33 s	0 m 32 s
Après 5 jours	2 m 38 s	1 m 9,5 s

b. L'histamine observée est moins absorbante dans l'ultraviolet que

l'histamine témoin :

Densité optique sous 0,1 mm *d'épaisseur* (T° = 25°).

	Histamine			Histamine	
	témoin.	observée.		témoin.	observée.
2480	0,72	0,48	2700	0,16	0,142
2500	0,56	0,382	2750	0,15	0,138
2550	0,33	0,263	2800	0,146	0,138
2600	0,233	0,197	2850	0,152	0,139
2650	0,18	0,162	2900	0,142	0,139

L'histamine observée s'est oxydée comme l'indique la microanalyse :

	Histamine			Histamine	
	témoin.	observée.		témoin.	observée.
C	54,05	49,01	O	0	6,94
H	8,1	8,64	N	37,83	34,68

Cette histamine observée donne au milieu aqueux des solutions où le changement s'accuse. Les solution M/12,8 faites immédiatement après irradiation ont été étudiées.

a. Leur viscosité est différente :

Temps d'écoulement dans un capillaire (T° = 25).

	Hi témoin.	Hi observée.
Temps 0	49 s	44 s
Après 5 jours	50 s	47 s

b. Les solutions d'histamine observée et d'histamine témoin ont été mises en contact avec une solution équimoléculaire de fluorure d'argent afin de réaliser le complexe gélatineux $\overline{F}[Ag^{+} Hi^{2}]$ déjà étudié [6] :

Le gel de l'histamine irradiée est moins rigide que l'autre.

Dans le gel témoin, une bille de 0,5076 g ne pénètre pas.

Dans le gel observé, la bille pénètre et tombe en moins de 6 s.

Le gel observé est moins absorbant dans l'ultraviolet que le gel témoin :

Densité optique observée sous une épaisseur de 0,01 mm (T° = 25°).

	Gel			Gel	
	témoin.	observé.		témoin.	observé.
2300	0,24	0,142	2360	0,168	0,091
2320	0,212	0,121	2380	0,152	0,082
2340	0,188	0,108	2400	0,138	0,082

A la lueur de ces faits, une étude physicochimique plus poussée ainsi

qu'une étude biologique sont en cours, afin de préciser la nature de l'altération que les rayons causent à l'histamine.

(*) Séance du 20 octobre 1958.
(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3136.
(2) S. Hatem, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2423.
(3) Feldberg et Loeser, *J. Physiol.*, **126**, n° 2, 1954, p. 286.
(4) S. M. Rosenthal, *J. Nat. Canc. Inst.*, **10**, 1949, p. 89.
(5) B. N. Halpern, A. Cuender et J. P. May, *J. Sciences Médic.*, **82**, 1942, p. 1020.
(6) S. Hatem, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2142.

(*Laboratoire du C. N. R. S.*, 21, *rue de l'École-de-Médecine.*)

A 15 h 50 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Botanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Louis Blaringhem* :

En première ligne.............	M. **Georges Mangenot**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...........	MM. **André Aubreville**. **Marius Chadefaud**. **Pierre Chouard**. **Pierre Crété**. **Roger Gautheret**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 28 juillet 1958.)

Note présentée le 21 juillet 1958, de MM. *Raymond Cornubert*, *Yves Fagnoni*, *Georges Ivanowski* et *Bernard Vuillemin*, Nouvelles recherches sur les influences qui règnent dans les molécules cyclohexaniques simples :

Page 379, 5ᵉ ligne en remontant, *au lieu de* IV (étalon) Méthyl-3*e* ol-1*a*, *lire* IV (étalon) Méthyl-3*e* ol-1*e*.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 NOVEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ALGOLOGIE. — *Sur la sexualité de quelques* Codium *dichotomes dans la région atlantique.* Note (*) de M. **Pierre Dangeard.**

Deux espèces de *Codium* dichotomes sont parthénogénétiques en France sur les côtes atlantiques et de la Manche : le *Codium fragile* (Sur.) Hariot et le *Codium vermilara* (Olivi) Delle Chiaje. L'étude d'autres stations où la sexualité est normale montre qu'il s'agit d'une parthénogénèse géographique.

Il a été prouvé récemment que deux espèces de *Codium* (*Codium fragile* (Sur.) Hariot et *C. vermilara* (Olivi) Delle Chiaje), de nos côtes atlantiques produisaient des gamètes femelles qui, en l'absence de pieds mâles, se développaient sans fécondation ([1]). Il y avait lieu de rechercher si cette parthénogénèse était un phénomène localisé dans une certaine région (Guéthary, Arcachon) et si elle avait un caractère constant ou saisonnier. En outre, nous nous sommes proposé d'étudier par la même occasion, les deux autres espèces de *Codium* dichotomes de nos côtes, c'est-à-dire *C. elongatum* Agardh et *C. tomentosum* Stackhouse. Nous avons étendu nos recherches au Maroc où nous avons séjourné à plusieurs reprises et en Irlande où nous avons passé quelques jours à l'occasion du troisième *Seaweeds Symposium* en août 1958.

Pour chaque espèce nous serons amené à préciser les stations, l'époque de la fertilité et le comportement sexuel.

Le *Codium fragile* (Sur.) Hariot, assez nouvellement connu en France ([2]), a été récolté par nous à Guéthary, Arcachon, Soulac, Mousterlin (région de Concarneau), Chauseys, Bréhat, Roscoff, Galway (Irlande). Il n'a pas été trouvé au Maroc jusqu'à présent. Dans toutes les stations françaises énumérées, le *C. fragile* se rencontre sous forme exclusivement de pieds femelles produisant des gamètes à développement parthénogénétique. Cela résulte de nos observations personnelles sauf en ce qui concerne

Roscoff, où nous n'avons trouvé, au cours d'un récent séjour que des exemplaires stériles, de sorte que nous nous en référons, pour cette station, à une communication verbale de M. Delépine qui a découvert cette espèce à Roscoff en 1957.

A Galway, par contre, où ce *Codium* nous a paru plutôt rare au cours des excursions organisées, les deux exemplaires que nous avons pu examiner étaient bisexués avec prédominance marquée des gamètes mâles.

Le *Codium tomentosum* Stackhouse a été récolté dans toutes les stations françaises énumérées plus haut, sauf Arcachon et Soulac, et aussi au Maroc. Il est presque toujours dioïque, mais nous connaissons au moins un cas de bisexualité (Saint-Énogat). Il est fertile au cours de l'été en Bretagne. Cette fertilité se prolonge sans doute jusqu'en hiver (échantillons de Roscoff fertiles en décembre, de Guéthary fertiles en février).

Au Maroc, le *Codium tomentosum* s'est montré dioïque, stérile en juin, fertile en octobre.

Cette espèce n'a montré aucune tendance à la parthénogénèse et les gamètes femelles isolés se détruisent rapidement sans germer.

Le *C. vermilara* (Olivi) Delle Chiaje reconnu récemment comme espèce distincte par Silva ([3]), a été récolté à Guéthary, Mousterlin, Dinard, Bréhat, Erquy, Roscoff et aussi au Maroc. Fertile assez souvent au cours de l'été en Bretagne, il est fertile de mai à novembre à Guéthary. Dans toutes les stations françaises cette espèce a été observée sous forme exclusivement de pieds femelles. En l'absence de pieds mâles les gamètes femelles germent directement.

Au Maroc, par contre, le *C. vermilara*, qui s'est montré fertile en juin et en octobre, présente des pieds mâles et des pieds femelles et les gamètes femelles isolés se montrent incapables de germer. Bien que dioïque le plus souvent, il existe aussi des pieds bisexués.

Le *C. elongatum* Agardh a été étudié au Maroc et à Guéthary. A Guéthary il s'est montré dioïque et fertile de novembre à mars. En l'absence de gamètes mâles les gamètes femelles se désorganisent promptement. Au Maroc où il est le plus souvent dioïque, il s'est montré stérile en juin-juillet 1958 et fertile en octobre 1957 et 1958. Nous avons observé le développement des gamètes femelles d'un exemplaire qui était exceptionnellement bisexué. Par contre, les gamètes femelles isolés se détruisent.

Chez ce *Codium*, il résulte donc de nos observations que les gamètes femelles ne peuvent pas se développer sans fécondation, néanmoins celle-ci semble difficile à mettre en évidence directement car, en réunissant, sous l'objectif du microscope, des gamètes des deux sexes, nous n'avons, en fait, observé aucune attraction entre les gamètes mâles et les gamètes femelles.

Chez les *Codium tomentosum* et les *Codium vermilara*, l'observation des

gamètes mâles a pu être réalisée dans de bonnes conditions, mais il n'a pas été possible jusqu'ici de les mettre en présence de gamètes femelles vivants et actifs en vue d'assister à la fécondation.

De ces observations il résulte que la parthénogénèse constatée en France pour deux espèces de *Codium* présente les particularités suivantes : pour l'une d'entre elles, le *Codium fragile* (Sur.) Hariot, c'est dans la partie méridionale de son aire qu'elle existe (côtes atlantiques et de la Manche en France et Méditerranée, à Banyuls, d'après J. Feldmann) (4), tandis que c'est l'inverse pour le *Codium vermilara* (Olivi) Delle Chiaje qui est normalement sexué au Maroc et sans doute aussi en Méditerranée, tandis qu'il est parthénogénétique sur les côtes atlantiques et de la Manche en France. Il s'agit donc d'une parthénogénèse géographique.

(*) Séance du 27 octobre 1958.
(1) P. Dangeard et H. Parriaud, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 305.
(2) P. Dangeard, *Le Botaniste*, 39, 1955, p. I-XI et *Bull. Soc. Phyc. Fr.*, n° 3, 1957, p. 4-6.
(3) P. C. Silva, *Marine Biol. Assoc. of the U. K.*, 34, 1955, p. 565-577.
(4) J. Feldmann, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 305.

M, **Henri Gaussen** fait hommage à l'Académie de la *Carte internationale du tapis végétal.* Coupure spéciale publiée par le Gouvernement tunisien : *Tunis-Sfax,* établie par lui-même et M. André Vernet avec la collaboration de MM. Long, Le Houerou, Gounot, Novikoff, Schoenenberger, Thiault et J. Serres.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Gaston Delépine** :

Institut français du Pétrole. *Contribution à la connaissance des microfaunes du Paléozoïque. Études micropaléontologiques dans le Carbonifère marin des Asturies (Espagne)*, par M. Maurice Lys et Mme B. Serre.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Botanique en remplacement de M. *Louis Blaringhem,* décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour.
Nombre de votants	62	61
	Nombre de suffrages	
M. Roger Gautheret	27	35
M. Pierre Chouard	21	22
M. Georges Mangenot	14	4

M. **Roger Gautheret**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

M. **Roger Heim** est désigné pour représenter l'Académie au **IXe Congrès international de Botanique**, qui se tiendra à Montréal, du 19 au 29 août 1959 sous les auspices de l'Union Internationale des Sciences biologiques.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 3 février 1958 et enregistré sous le n° 13.779, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et de Chirurgie.

CORRESPONDANCE.

Sir **Rudolph Peters**, Président du **Conseil international des Unions scientifiques**, adresse des condoléances au nom de cet Organisme, à l'occasion de la mort de M. *Pierre Lejay*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

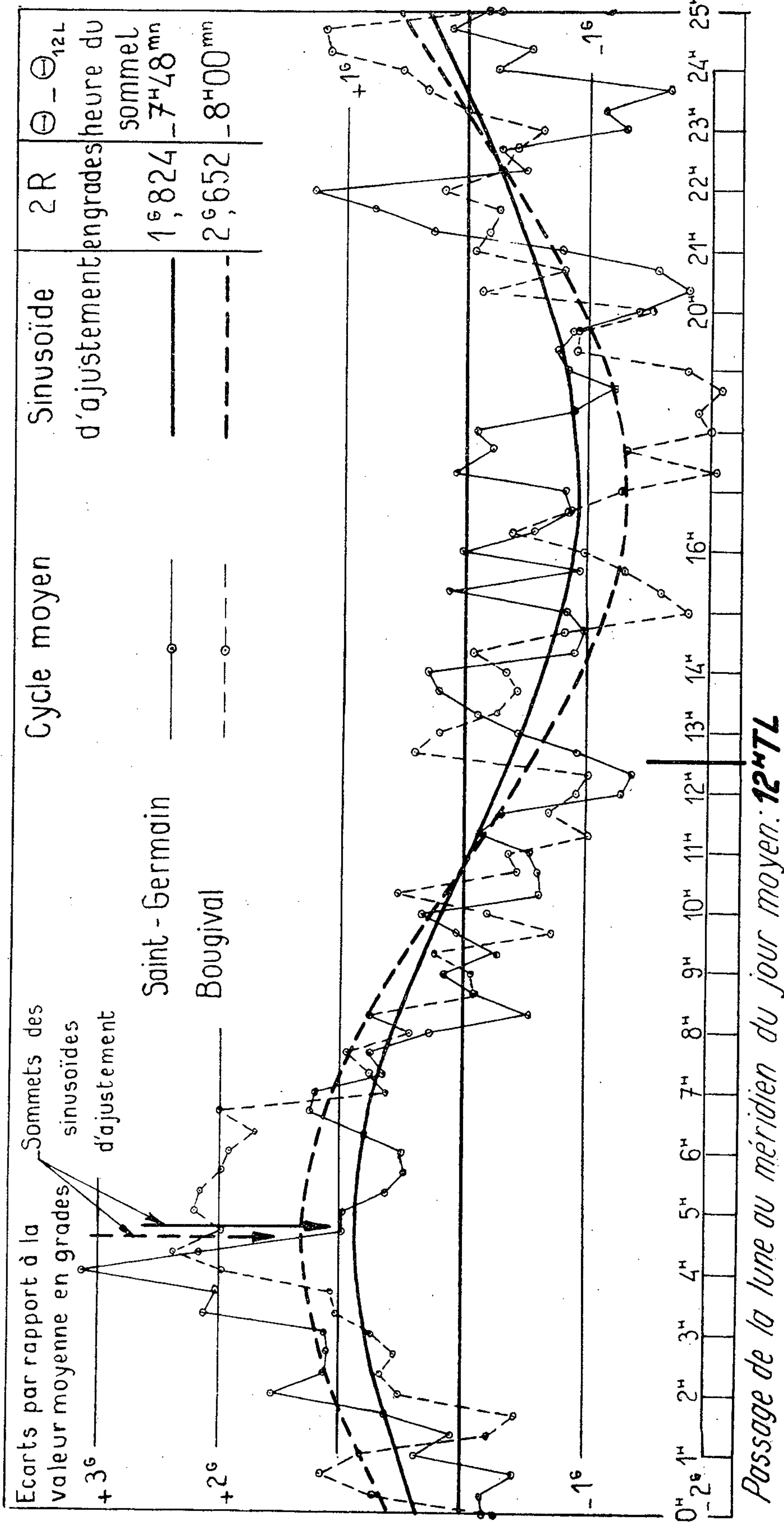
1° Chambre syndicale Tramagras. *Premier Congrès mondial de la détergence et des produits tensio-actifs* (*World Congress on surface active agents*). Tomes I, II, III;

2° XVIe Congrès international de chimie pure et appliquée. Paris, 1957. *Mémoires présentés à la Section de Chimie minérale;*

3° B. Menkes. *Cercetari de embriologie experimentala*. Vol. I.

MÉCANIQUE. — *Nouvelles expériences sur le pendule paraconique à support anisotrope*. Note (*) de M. **Maurice Allais**, présentée par M. Albert Caquot.

Les expériences sur le pendule paraconique à support anisotrope ont été reprises en juillet 1958 simultanément à Saint-Germain et à Bougival avec plus de 50 m de recouvrement. Ces expériences ont montré que les anomalies précédemment signalées dans le mouvement du pendule subsistaient.


ANNEXE I
COMPARAISON DES RESULTATS D'ANALYSE
HARMONIQUE DU FILTRE DE BUYS - BALLOT
POUR LA PERIODE DE 25H
EXPERIENCES DE JUILLET 1958
LABORATOIRES DE StGERMAIN ET BOUGIVAL
(du 2 juillet 0hTU au 31 juillet 23h40mnTU)
Sommets des sinusoïdes d'ajustement
Cycle moyen
Sinusoïde d'ajustement
2R en grades
Θ - Θ12L heure du sommet
Saint-Germain
Bougival
1G,824
2G,652
7H48mn
8H00mn
Ecarts par rapport à la valeur moyenne en grades
+3G
+2G
+1G
-1G
-2G
0H 1H 2H 3H 4H 5H 6H 7H 8H 9H 10H 11H 12H 13H 14H 16H 20H 21H 22H 23H 24H 25H
Passage de la lune au méridien du jour moyen: 12HTL

1. Dans des Notes précédentes [1], j'ai rendu compte des anomalies présentées par les mouvements du pendule paraconique à support anisotrope, anomalies constituées par l'existence de composantes périodiques.

2. J'ai repris les expériences dans un laboratoire à l'abri des variations de température et des oscillations de la structure extérieure sous l'influence de perturbations extérieures, le vent par exemple.

Le nouveau laboratoire est situé à Bougival, dans la craie, dans une galerie souterraine sous 57 m de recouvrement d'argile et de craie, ce qui réalise avec précision les conditions ci-dessus. Le laboratoire de Bougival est distant d'environ 6,5 km du laboratoire de Saint-Germain.

Pour permettre les comparaisons, le pendule et son support métallique ont été maintenus sans changement.

3. Les anomalies dont j'ai rendu compte précédemment continuent à être observées.

Je rends compte par le graphique ci-joint des résultats d'analyse harmonique obtenus par la méthode du filtre de Buys-Ballot pour une période de 25 h [2] à partir des observations faites simultanément dans les deux laboratoires pendant un mois, de jour et de nuit, du 2 juillet 0 h T. U. au 31 juillet 23 h 40 m T. U., dans des conditions *identiques* à celles de mes expériences de juin-juillet 1955 [3].

Ce graphique permet de comparer les résultats obtenus à Saint-Germain et Bougival. Les deux ondes ont des amplitudes peu différentes et une concordance presque parfaite de phase.

4. Nous savons par les données antérieures que les amplitudes des composantes périodiques varient beaucoup avec l'époque.

En comparant les résultats obtenus du 2 au 31 juillet à Bougival et Saint-Germain et ceux obtenus à une époque voisine de l'année du 7 juin au 7 juillet 1955, et dont j'ai déjà rendu compte [4], nous voyons que les amplitudes sont différentes, mais qu'à 1 h près la différence de phase avec la lune est la même.

5. Ces essais montrent ainsi :

a. Que l'existence d'une périodicité d'une période voisine de 24 h 50 m [2] n'est pas due à une cause fortuite;

b. qu'elle se constate quand il n'y a pas de variation thermique;

c. qu'elle se constate quand la structure extérieure du laboratoire est à l'abri de toutes les perturbations extérieures [5].

(*) Séance du 20 octobre 1958.

[1] *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1697, 1875, 2001, 2170 et 2467.

[2] Le filtre de Buys-Ballot d'une période de 25 h appliqué à une onde de 24 h 50 m donne des résultats presque identiques à ceux correspondant à un filtre de période égale à 24 h 50 m et il est d'un usage beaucoup plus commode pour les calculs.

La raison en est que deux ondes de périodes de 24 h 50 m et 25 h sont inséparables sur une durée d'un mois d'observations.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1697.

(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1875.

(5) *Voir* les explications différentes de M. Goguel : *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2340.

CHRONOMÉTRIE. — *Transmission de l'énergie dans l'échappement à ancre.* Note (*) de M. **Raymond Chaleat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Dans une précédente Note j'ai indiqué une méthode générale d'étude de l'échappement à ancre et appliqué cette méthode aux différentes phases qui, pour une alternance, se succèdent avant le début théorique de l'impulsion. Si, comme dans la théorie classique, on s'en tient aux considérations géométriques, le début de l'impulsion coïncide avec la fin du dégagement. Il n'en est rien car voici les phases qui se présentent successivement depuis cet instant. Je conserve les notations de la précédente Note (1), (1) et (2) en sont les formules fondamentales.

2. *Du dégagement à l'impulsion* on distingue :

Cinquième phase. — A la fin du dégagement la roue recule avec une vitesse non nulle, elle ne peut tourner immédiatement dans le sens positif. Aussi abandonne-t-elle l'ancre tandis que le balancier entraîne ce dernier, c'est *le recul dynamique de la roue.* La durée de cette phase est

$$t_5 = 2\frac{E}{C}\omega\sqrt{\theta_0^2-\theta_4^2}\,\frac{\lambda_5+\lambda_{41}}{l_{41}}$$

(deuxième indice 1 pour les valeurs calculées en fin de dégagement).

Le couple perturbateur qui s'exerce sur le balancier est

$$\Gamma_5 = \frac{A\omega^2\theta}{l_{41}m_{41}},$$

d'où, en utilisant (2) : $(\Delta T/T)_5$, $\Delta_5\theta_0$ et $\mathcal{E}_5$.

Sixième phase. — La roue choque l'ancre qui est projetée en avant, le balancier est libre. Les accroissements instantanés de vitesse angulaire de l'ancre et de la roue sont

$$\Delta\alpha'_6 = -\frac{E(1+\eta')}{A+E\lambda_6\mu_6}\omega\sqrt{\theta_0^2-\theta_4^2}\,\frac{\mu_6}{l_{41}}(\lambda_6-2\lambda_5+\lambda_{41}),\qquad \Delta\rho'_6 = -\frac{A}{E\mu_6}\Delta\alpha'_6.$$

Septième phase. — Le balancier et l'ancre sont libres jusqu'à ce que l'ancre reprenne contact avec la cheville de plateau par la paroi gauche de l'entrée de fourchette. La durée de cette phase est

$$t_7 = 2\eta'\frac{E}{C}\omega\sqrt{\theta_0^2-\theta_4^2}\,\frac{2\lambda_5+\lambda_{41}-\lambda_6}{l_{41}},$$

d'où l'on déduit les vitesses angulaires et élongations des trois mobiles de l'échappement à la fin de la septième phase.

Huitième phase. — Le balancier est libre tandis que la roue entraîne l'ancre. La durée de cette phase est donnée par la racine positive d'une équation du second degré qu'on ne peut résoudre que sur des données numériques. On en déduit : α'_8, α_8, θ'_8, θ_8.

Neuvième phase. — L'ancre reprend le contact avec le balancier par un choc entre la paroi gauche de l'entrée de fourchette et la cheville de plateau. L'accroissement instantané de vitesse angulaire du balancier est

$$\Delta\theta'_9 = -\frac{\theta'_8(1+\eta)(A+E\lambda_9\mu_9)+l_9\alpha'_8[A(1+\eta)+E\mu_9(\lambda_6+\eta\lambda_9)]}{A+Bl_9m_9+E\lambda_9\mu_9},$$

qu'on porte dans les formules (1) de la précédente Note pour obtenir les accroissements de périodes, d'amplitude et l'énergie fournie au balancier.

Dixième phase. — Si le choc précédent n'est pas « mou » le balancier est libre pendant le temps

$$t_{10} = 2\frac{A+E\lambda_9\mu_9}{Cl_9\mu_9}\eta(\theta'_8+l_9\alpha'_8).$$

3. *Impulsion.* — Elle constitue la *onzième phase.* Elle se décompose en deux parties. Pendant la première la pointe de la dent glisse sur la levée de l'ancre, pendant la seconde c'est l'extrémité de la levée qui décrit la surface d'impulsion de la dent. Il en résulte une discontinuité pour les rapports λ_{11} et μ_{11}. La roue tournant plus vite au début de la seconde partie de l'impulsion qu'à la fin de la première, il s'ensuit un choc. *Pour éviter ce choc, afin d'avoir une transmission continue de l'énergie, il est nécessaire d'arrondir légèrement le bec droit de la levée d'entrée.* Les rapports l_{11}, m_{11}, λ_{11}, μ_{11} sont loin d'être constants, ils varient respectivement de 19, 18, 50 et 30 % entre leurs valeurs extrêmes.

Sur le balancier s'exerce le couple perturbateur

$$\Gamma_{11} = -\frac{\mu_{11}}{m_{11}}C - \theta''\frac{A+E\lambda_{11}\mu_{11}}{l_{11}m_{11}} - E\frac{\mu_{11}}{l_{11}m_{11}}\frac{d\lambda_{11}}{dt}\theta,$$

qu'on porte dans les formules (2). Les intégrations ne peuvent se faire que par une méthode d'approximations (trapèzes).

4. *Après l'impulsion* on distingue :

Douzième phase. — En fin d'impulsion la roue abandonne l'ancre qui reste en contact avec le balancier (*chute*). La durée t_{12} de cette phase est donnée par une équation du second degré, elle est pratiquement de l'ordre du millième de seconde. Le couple perturbateur est

$$\Gamma_{12} = -\frac{A\theta''}{l^1_{11}m^1_{11}}$$

(l'_{11} et m'_{11} étant les valeurs finales de l_{11} et m_{11}) qu'on porte dans (2) où la borne supérieure dépend de t_{12}.

Treizième phase. — Choc de la roue sur la surface de repos de la levée de sortie. On obtient

$$\Delta\theta'_{13} = \frac{-\theta'_{12}(A + A\lambda_{13}\mu_{13}) + l_{13}\alpha'_{12}[(E\lambda_{13}\mu_{13}\eta' - A) - \rho'_{12}E\mu_{13}(1+\eta')]}{A + Bl_{13}m_{13} + E\lambda_{13}\mu_{13}},$$

qu'on porte dans (1).

Quatorzième phase. — La roue quitte l'ancre qui pousse le balancier en avant, phase analogue à la douzième. L'angle parcouru par la roue pendant cette phase est $\alpha'_{13}t_{14}$ avec

$$t_{14} = 2\frac{E}{C}\eta'(\rho'_{12} - \lambda_{13}\alpha'_{12}).$$

Soit α_r l'angle que doit parcourir l'ancre depuis la fin de la douzième phase avant de parvenir en position de repos. Deux éventualités sont possibles :

1° si $\alpha_r < \alpha'_{13}t_{14}$ le balancier se trouve définitivement libre pendant toute la fin de l'alternance considérée;

2° si $\alpha_r > \alpha'_{13}t_{14}$ à la fin de la quatorzième phase la roue reprend contact avec la levée de sortie, la roue et l'ancre accompagnent le balancier jusqu'à ce que l'ancre parvienne en position de repos, ceci constitue la 15e *phase*. Le couple perturbateur correspondant est

$$\Gamma_{15} = -C\frac{\mu_{14}}{m_{14}} - \theta''\frac{A + E\lambda_{14}\mu_{14}}{l_{14}m_{14}},$$

qu'on porte dans (2).

Ces résultats qui ont été appliqués avec succès dans l'industrie permettent, en outre, d'interpréter les intéressantes expériences de M. André Simon-Vermot.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1289.

MÉCANIQUE DES EXPLOSIFS. — *Étude théorique du profil du front d'onde et de la vitesse de détonation de cartouches cylindriques d'explosif solide.* Note (*) de M. **Jean Berger**, Mlle **Thérèse Camion** et Mme **Christiane Perennes**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. *Rappel de résultats expérimentaux.* — Lorsque le régime permanent de détonation s'est établi dans une cartouche cylindrique d'explosif solide, l'expérience montre que la vitesse de l'onde D_0 est une fonction croissante du diamètre Ø de la cartouche ; cette vitesse tend vers la vitesse idéale D_i, ou vitesse théorique de l'onde permanente plane, lorsque Ø tend vers l'infini. L'onde est

une surface de révolution qu'on peut assimiler en première approximation à une calotte sphérique dont le rayon est une fonction croissante du diamètre de la cartouche.

Le profil du front de détonation peut être analysé au moyen d'une caméra à tambour tournant ([1]); la connaissance de la vitesse de détonation et de la vitesse de rotation du tambour permet de restituer le profil de la méridienne de l'onde.

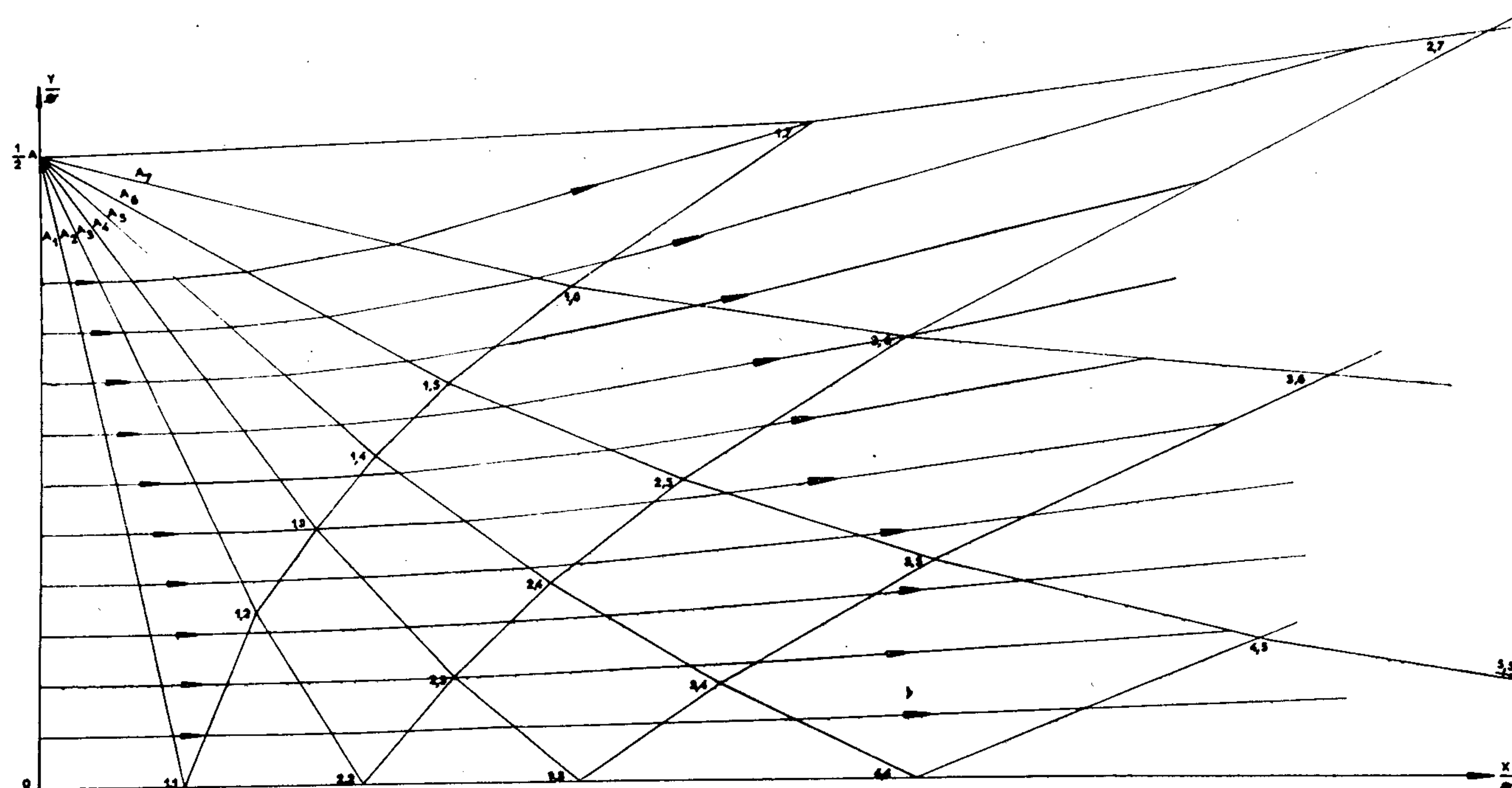


Fig. 1.

2. *Étude de l'écoulement des produits de détonation.* — Les produits de détonation sont supposés se détendre selon une loi polytropique $p\rho^{-\Gamma} = \text{Cte}$ dont l'exposant Γ a été choisi égal à 3, valeur moyenne acceptable pour un grand nombre d'explosifs, lorsqu'on ne s'éloigne pas trop des conditions de Chapman-Jouguet (C-J). L'écoulement de révolution a été supposé sonique dans le plan $x = 0$ du système d'axes (Oxy) rapporté à l'onde de détonation. Avec ces conditions initiales qui négligent l'épaisseur de la zone de réaction et la courbure de l'onde, il est possible de tracer les lignes caractéristiques de l'écoulement ([2]) et les lignes de courant : la figure 1 donne la physionomie générale de l'écoulement. En fait, le procédé graphique est insuffisamment précis et un calcul numérique au moyen de machines arithmétiques a été mis au point pour préciser les lignes de courant au voisinage du plan $x = 0$.

3. *Variations de la vitesse de détonation en fonction du confinement.* — Nous définirons le confinement local comme l'inverse du rapport de l'aire de l'élément de surface découpé en ce point par le tube de courant, à l'aire de l'élément de surface découpé sur le front d'onde par le même tube de courant. On peut démontrer dans ces conditions, que la composante normale de la vitesse d'onde D est définie par le confinement C_1 réalisé au point correspondant

du plan C-J :

$$\left(\frac{D_i}{D}\right)^2 = 1 + \frac{\Gamma^2}{4}\left(\frac{1}{C_1^2} - 1\right).$$

Ce résultat est une adaptation d'une formule classique ([3]); l'onde idéale est celle pour laquelle le confinement dans le plan C-J est égal à l'unité.

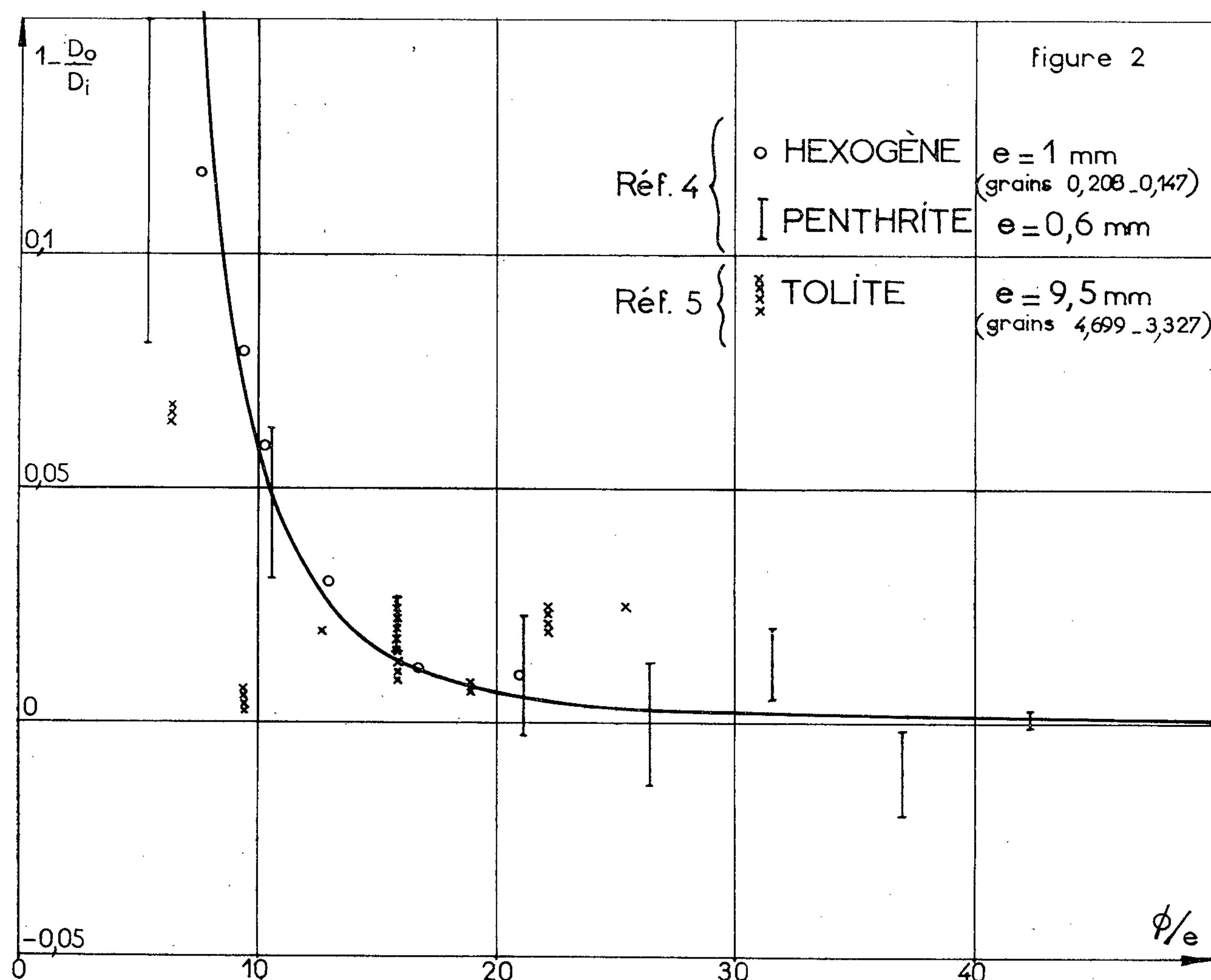


Fig. 2.

Cette vitesse locale D est liée à la vitesse d'ensemble D_0 parallèle à $\overrightarrow{Ox}$ par $D = D_0 \sin\alpha$, α étant l'angle de la tangente au front d'onde avec l'axe $\overrightarrow{Ox}$. Par ailleurs, le confinement $C_1 = C_1(e, y)$ dans le plan C-J d'abscisse $x = e$ par rapport au front d'onde permet de définir D comme une fonction de y. En particulier, la vitesse d'ensemble D_0 est définie à partir du confinement sur l'axe $D_0 = D(e, 0)$; la figure 2 donne la courbe théorique donnant les variations de cette vitesse d'onde D_0 avec le diamètre Ø de la cartouche. On y a porté des résultats expérimentaux provenant de la littérature ([4]), ([5]).

4. *Profils d'onde.* — L'intégration graphique de l'équation différentielle

$$\frac{dY}{dX} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{D}{D_0}\left[1 - \left(\frac{D}{D_0}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

permet de tracer des profils d'onde dépendant du paramètre e; ces tracés sont comparés sur la figure 3 avec des profils d'onde expérimentaux. On constate que ces profils sont en meilleur accord avec les courbes théoriques ainsi obtenues qu'avec tout cercle osculateur ou moyen par lequel on voudrait représenter les résultats. La courbure du front diminue bien quand le diamètre de la cartouche augmente.

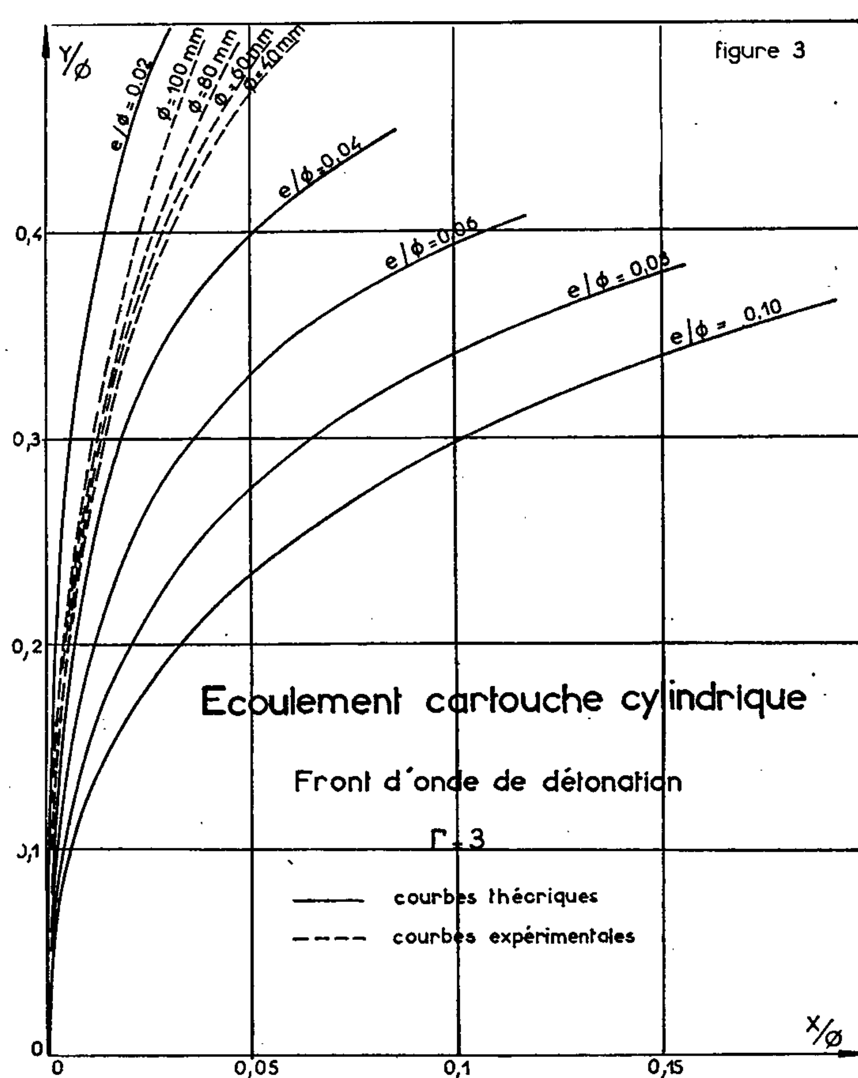


Fig. 3.

5. *Conclusion.* — Différentes théories on déjà été proposées pour rendre compte de ces phénomènes; dans leur état actuel, aucune n'établit de liaison étroite entre la courbure du front, la vitesse d'onde et les lois hydrodynamiques de la détente des produits de détonation : celle-ci apparaît nettement dans la présente étude par l'intermédiaire de la notion du confinement à laquelle une définition précise a été donnée.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) J. Viard, *Actes du IIe Congrès international de Photographie et de Cinématographie ultra rapide*, 1954.
(2) P. Carrière, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 339.
(3) H. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A 189, 1947, p. 415.
(4) M. A. Cook, R. T. Keyes, W. S. Partridge et W. O. Ursenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 32.
(5) M. A. Cook, G. S. Horsley, W. S. Partridge et W. O. Ursenbach, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 60.

DYNAMIQUE ET STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur la résolution d'une équation intégrale qui généralise l'équation de Jeans des systèmes stationnaires.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

L'étude des mouvements non stationnaires des étoiles conduit à une équation intégrale qui généralise l'équation de Jeans. Cette équation est identique à celle qu'on trouve dans l'analyse des distributions de vitesses radiales. Sa solution fait intervenir les transformées de Fourier des fonctions de Bessel d'ordre entier.

1. *L'équation intégrale.* — Dans la Note précédente ([1]), nous avons étudié le problème suivant, de statistique stellaire : déterminer le nuage des vitesses spatiales d'un groupe d'étoiles, connaissant pour chaque étoile la vitesse radiale et la longitude galactique. Nous l'avons ramené à la solution de l'équation intégrale

(1)
$$g(\mathrm{R};\, l) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\rho,\, \theta + l)\, d\mathrm{T},$$

avec

$$\mathrm{R} = \rho\cos\theta, \qquad \mathrm{T} = \rho\sin\theta;$$

l est un paramètre angulaire, $0 < l < 2\pi$.

Interprétons cette équation.

Soit $\mathrm{F}(\mathrm{R} = \rho\cos\theta,\, \mathrm{T} = \rho\sin\theta) = f(\rho,\, \theta)$ la fonction de densité d'un nuage de points E_0 ; supposons que ce nuage tourne autour de l'origine O avec une vitesse angulaire ω ; à l'instant t sa fonction de densité est devenue

$$\mathrm{F}(\mathrm{R},\, \mathrm{T};\, t) = f(\rho,\, \theta - \omega t)$$

et la projection de ce nuage sur la direction fixe Ox est une distribution de densité

(2)
$$g(\mathrm{R};\, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\rho,\, \theta - \omega t)\, d\mathrm{T}.$$

Pour $\omega t = -l$, on retrouve le problème précédent, et l'équation (1). Le même schéma s'applique à l'étude des mouvements non stationnaires des étoiles dans la direction perpendiculaire au plan galactique. Soit $\mathrm{F}(z,\, w;\, t)$ la fonction de distribution des positions et des vitesses d'un groupe d'étoiles, dont le mouvement individuel est régi par les équations

(3)
$$\frac{dz}{dt} = w, \qquad \frac{dw}{dt} = \mathrm{K}(z).$$

Pour $|z| < 200$ pcs, on peut écrire avec une bonne approximation

$$\mathrm{K}(z) = -\varkappa^2 z,$$

ce qui signifie que les mouvements des étoiles animées de vitesses suffisamment petites sont des oscillations sinusoïdales de part et d'autre du plan galactique. Avec le changement de variables $\varkappa z = z$, $\varkappa t = \tau$, les équations du mouvement individuel deviennent

$$\frac{dz}{d\tau} = w, \qquad \frac{dw}{d\tau} = -z.$$

Dans le plan (z, w) on peut considérer que le nuage $F(z, w; t)$ est animé d'une rotation autour de l'origine O, de vitesse angulaire $\omega = -1$. La fonction F est donc nécessairement de la forme

$$F(z, w; t) = f(\rho, \theta + t), \qquad \text{avec} \quad z = \rho\cos\theta, \qquad w = \rho\sin\theta$$

et la projection de F sur l'axe fixe z, c'est-à-dire la distribution des positions $g(z; t)$, satisfait à l'équation

$$g(z; t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\rho, \theta + t)\, dw.$$

Il est clair que cette équation est identique à (1); d'autre part si $\partial f/\partial t = 0$, on a $\partial g/\partial t = 0$, et l'on retrouve l'équation de Jeans des systèmes stationnaires.

Observons qu'on rencontre une équation du même type dans l'étude des distributions de densité à l'intérieur des amas globulaires ([2]).

2. *Résolution de l'équation* (1). — L'analyse harmonique des fonctions $f(\rho, \alpha)$ et $g(R, l)$ donne

$$f(\rho, \alpha) = \sum_{-\infty}^{+\infty} f_k(\rho)\, e^{ik\alpha}, \qquad g(R, l) = \sum_{-\infty}^{+\infty} g_k(R)\, e^{ikl}$$

et ramène la résolution de l'équation (1) à celle de l'équation

$$(4) \qquad g_k(R) = 2\int_0^{\infty} f_k(\rho)\cos k\theta\, dT,$$

avec

$$R = \rho\cos\theta, \qquad T = \rho\sin\theta.$$

De l'équation (4) on tire les conditions suivantes imposées à $g_k(R)$

$$(5) \qquad \begin{cases} a. & g_k(R) = (-1)^k g_k(-R), \\ b. & g'_k(R) + (-1)^k g'_k(-R) = 0, \; g'_k \text{ dérivée de } g_k \text{ par rapport à } R. \\ c. & \sin k\frac{\pi}{2} g_k(0) = 0. \end{cases}$$

Soit $\varphi_k(t)$ la transformée de Fourier de $g_k(R)$, nous avons démontré la relation

$$(6) \qquad 2\pi f_k(\rho) = (i)^k \int_0^{\infty} \mathcal{J}_k(-t\rho)\, t\varphi_k(t)\, dt$$

dans laquelle $\mathcal{J}_k(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre entier k.

La définition de $\varphi_k(t)$ nous donne

$$t\varphi_k(t) = i\int_{-\infty}^{+\infty} g'_k(\mathrm{R})\, e^{it\mathrm{R}}\, d\mathrm{R}$$

d'où nous tirons

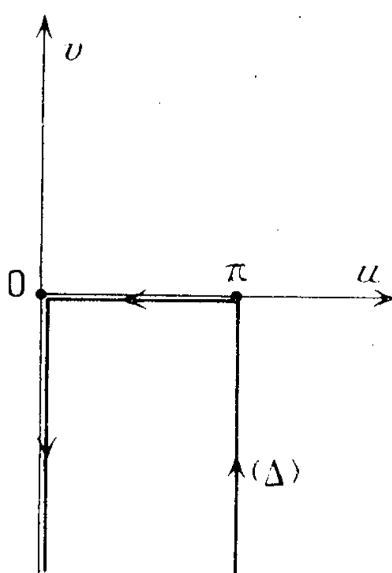
$$2\pi f_k(\rho) = (i)^{3k+1}\int_0^{\infty} g'_k(\mathrm{R})\, d\mathrm{R}\int_0^{\infty} \mathcal{J}_k(t\rho)\, e^{it\mathrm{R}}\, dt.$$

Posons $\mathrm{R} = \rho\cos w$; quand R varie de $-\infty$ à $+\infty$, w décrit le contour Δ du plan complexe $w = u + iv$, figuré ci-dessous; on sait ([3]) que

$$\int_0^{\infty} \mathcal{J}_k(t\rho)\, e^{it\mathrm{R}}\, dt = (i)^k\,\frac{e^{-ikw}}{\rho\sin w}$$

et l'on en déduit la solution de l'équation (4) sous la forme

$$(7)\qquad 2\pi f_k(\rho) = -i\int_{\Delta} g'_k(\rho\cos w)\, e^{-ikw}\, dw.$$



En utilisant les propriétés (5 b) et (5 c) des fonctions $g_k(\mathrm{R})$, on peut mettre la formule (7) sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes qui sont équivalentes

$$(8)\qquad f_k(\rho) = -\frac{1}{\pi}\left[\int_0^{\infty} g'_k(\rho\,\mathrm{ch}\, v)\, e^{-kv}\, dv - \int_0^{\frac{\pi}{2}} g'_k(\rho\cos u)\sin ku\, du\right],$$

$$(9)\qquad f_k(\rho) = -\frac{1}{\pi}\left[\int_0^{\infty} g'_k(\rho\,\mathrm{ch}\, v)\,\mathrm{ch}\, kv\, dv + \int_0^{\infty} g_k(\mathrm{R})\,\mathrm{P}_k\!\left(\frac{\mathrm{R}}{\rho}\right)\frac{d\mathrm{R}}{\rho^2}\right],$$

$\mathrm{P}_k(x)$ est un polynome de degré $k-2$ dont voici la définition :

Soit $\mathrm{T}_k(x)$ le polynome de degré $k-1$ en x, représentable par

$$\mathrm{T}_k(x) \equiv \frac{\sin ku}{\sin u}\quad \text{si}\quad x^2 < 1,\qquad x = \cos u,$$

$$\mathrm{T}_k(x) = \frac{\mathrm{sh}\, kv}{\mathrm{sh}\, v}\quad \text{si}\quad x^2 > 1,\qquad |x| = \mathrm{ch}\, v,$$

il faut prendre

$$P_k(x) = \frac{d}{dx} T_k(x), \qquad P_0(x) = P_1(x) \equiv 0.$$

Pour $k=0$, les formules (8) ou (9) redonnent la solution classique de l'équation de Jeans, qui est du type d'Abel.

(*) Séance du 20 octobre 1958.
(1) *Sur l'analyse harmonique des vitesses radiales.*
(2) SMART, *Stellar Dynamics.*
(3) WATSON, *A treatise on the theory of Bessel functions*, p. 405.

PHOTOMÉTRIE STELLAIRE. — *Indices de couleur infrarouges d'étoiles brillantes de différents types spectraux.* Note (*) de Mme **MADELEINE LUNEL**, présentée par M. André Danjon.

Indices de couleur infrarouges ($m_v - m_{IR}$) d'étoiles brillantes ($m < 8,0$), à partir de mesures effectuées avec une cellule au sulfure de plomb associée à divers filtres. Variations de l'indice en fonction du type spectral pour les différents filtres utilisés.

Nous avons mesuré fréquemment l'éclat de 61 étoiles brillantes avec une cellule photoconductrice au sulfure de plomb, dont la sensibilité spectrale s'étend de 0,5 à 3 μ environ. Le photomètre était monté au foyer du télescope de 120 cm d'ouverture de l'observatoire de Haute-Provence. La magnitude visuelle limite était alors voisine de 8,0 pour les étoiles de la classe M.

Le flux est haché au moyen d'une roue dentée et le signal est amplifié en courant alternatif, sur une fréquence accordée sur celle des interruptions du flux. Les mesures portent sur diverses régions spectrales limitées au moyen des filtres ci-dessous :

n° 1, Wratten 88 : $\lambda > 0,72$ μ;
n° 2, Ilford 207 : $\lambda > 0,74$ μ;
n° 3, Schott UG 7 : $\lambda > 0,90$ μ;
n° 4, Filtre au germanium : $\lambda > 1,8$ μ;
n° 5, 1re combinaison : $1,00 < \lambda < 1,40$ μ;
n° 6, 2e combinaison : $1,80 < \lambda < 2,50$ μ.

La première combinaison (n° 5) est constituée par un cristal d'alun superposé à un filtre de gélatine, la deuxième (n° 6) par un filtre interférentiel associé au filtre au germanium.

Les corrections d'absorption atmosphérique ont été soigneusement faites chaque nuit suivant la méthode de Bouguer (1) et les mesures ramenées au-dessus de l'atmosphère. Par convention, les magnitudes infrarouges m_{IR} des étoiles — différentes suivant les filtres utilisés — sont prises uniformément

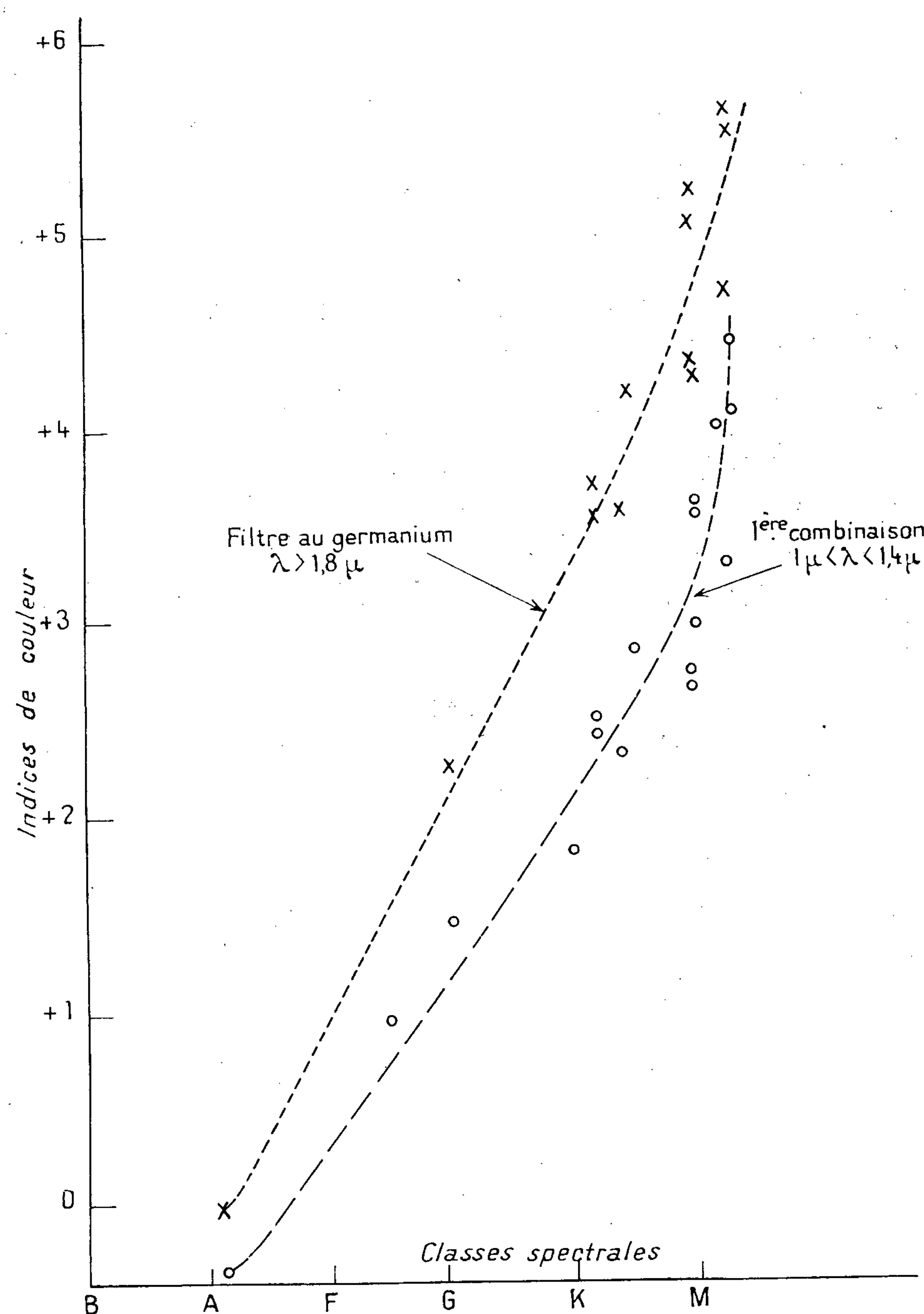
égales aux magnitudes visuelles m_v de Harvard dans le cas des étoiles de type A 0.

Le tableau ci-dessous donne, pour les 24 étoiles les plus fréquemment observées de juin 1955 à novembre 1957, les indices infrarouges $I_{IR} = m_v - m_{IR}$ déterminés avec les filtres nos 1, 2, 3 et 6. Ils sont d'autant plus grands que les mesures infrarouges portent sur une région de plus grande longueur d'onde moyenne et à peu d'exceptions près, suivent bien l'ordre des types spectraux. Pour quelques étoiles M 0 et la plupart des étoiles M 3, l'indice correspondant à la combinaison n° 6 dépasse 5 magnitudes. La radiance moyenne de l'étoile entre 1,8 et 2,5 μ est alors plus de 100 fois plus grande que dans la région visible.

Les graphiques construits en portant en abscisses les types spectraux, en ordonnées les indices infrarouges, ont une allure assez différente suivant le filtre employé. Avec le filtre n° 4 au germanium ($\lambda > 1,8\ \mu$) la variation est presque linéaire (*fig.* 1); elle diffère de plus en plus d'une droite à mesure que la bande spectrale s'étend vers les courtes longueurs d'onde (filtres n° 3, 2, 1). Avec la combinaison de filtres n° 5 qui n'admet qu'une bande passante assez étroite entre 1,0 et 1,4 μ, la courbe présente presque une cassure entre les types M 0 et M 3. (*fig.* 1).

Étoile.	Spectre.	N° 1 $\lambda > 0,72$.	N° 2 $\lambda > 0,74$.	N° 3 $\lambda > 0,90$.	N° 6 $2,5\ \mu > \lambda > 1,8\ \mu$.
α *C Ma*........	A 1 V	–	0,02	–0,01	–0,15
β *Cas*..........	F 2 IV	0,39	0,86	–	–
α *Per*..........	F 5 I_b	–	0,98	1,11	–
α *Aur*..........	*g*G 0	1,24	1,56	1,81	2,21
α *U. Ma*........	K 0 III	–	1,95	2,25	3,11
α *Hya*..........	*g*K 2	2,28	2,46	2,97	3,60
α *Boo*..........	K 2 III_p	2,33	2,65	3,07	3,64
β *Can*..........	K 4 III_p	2,43	2,77	3,07	–
α *Lyn*..........	M 0 III	2,65	3,00	3,35	3,99
α *Tau*..........	K 5 III	2,76	3,12	3,52	4,14
μ *U Ma*........	M 0 III	–	2,95	3,61	4,16
ν *Vir*..........	*g*M 0	–	3,23	3,60	–
β *And*..........	M 0 III	2,97	3,32	3,70	4,37
σ *Vir*..........	*g*M 0	–	3,62	3,95	–
35 *Vir*..........	*g*M 0	3,34	3,71	–	–
ψ *Vir*..........	*g*M 3	3,39	3,77	4,13	4,75
34 *Boo*..........	*g*M 0	–	3,78	4,11	4,82
β *Peg*..........	*g*M 0	3,55	3,92	4,34	5,07
δ *Vir*..........	*g*M 0	3,64	3,97	4,40	5,10
30 *Psc*..........	*g*M 3	3,73	4,07	4,38	5,17
716 *Grb*..........	*g*M 0	3,72	4,09	4,43	5,59
α *Ori*..........	M 2 M 3 I_{ab}	3,85	4,24	4,72	5,40
51 *Gem*..........	*g*M 3	4,07	4,45	4,81	–
9 H *Boo*........	*g*M 3	4,42	4,76	5,16	5,99

La détermination des types spectraux des étoiles M repose essentiellement sur l'intensité des bandes de l'oxyde de titane, situées entre 4760 et 7950 Å. Elles ont pour effet d'affaiblir le rayonnement des étoiles dans la région visible — et par suite d'accroître la magnitude visuelle m_v — sans affecter



le rayonnement infrarouge. Leur intensité croissante à partir du type K5 pourrait expliquer qualitativement l'augmentation plus rapide de l'indice de couleur infrarouge en fonction du type spectral surtout quand on détermine la magnitude infrarouge avec un filtre éliminant les radiations de longueurs d'onde inférieures à 1 μ (par exemple combinaison de filtres n° 5).

Effectivement la cassure signalée plus haut se trouve très atténuée quand on évalue les indices de couleur infrarouges en faisant la différence entre les

magnitudes photographiques, peu affectées par l'absorption de TiO et les magnitudes infrarouges déterminées avec la combinaison de filtres n° 5.

(*) Séance du 27 octobre 1958.
(1) M. Lunel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 490.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *La méthode probabiliste pour les problèmes de transfert du rayonnement. La réflexion diffuse et la transmission dans l'atmosphère finie.* Note (*) de M. **Sueo Ueno**, présentée par M. André Danjon.

1. Le problème de la réflexion diffuse et la transmission du rayonnement par l'atmosphère plan-parallèle, finie et homogène a été traité successivement par V. A. Ambartzumian (1), S. Chandrasekhar (2), Ida W. Busbridge (3) et V. V. Sobolev (4).

Dans la présente Note, étendant notre méthode probabiliste à une atmosphère homogène d'épaisseur optique τ_1, nous obtenons la solution exacte de l'équation de transfert pour le problème mentionné ci-dessus dans le cas conservatif.

Supposant que la diffusion multiple des quanta en considération suit un processus du type Markov et que l'écoulement du courant de la probabilité à travers le plan $\tau = \tau_1$ est dû à la transmission du rayonnement pour la direction τ_1, nous écrivons l'équation de Chapman-Kolmogoroff pour la distribution de la probabilité $p(\mu;\tau,\tau_1)$ $(0<\mu\leq 1,\ 0\leq\tau\leq\tau_1)$ d'émission d'un quantum sous la forme un peu modifiée

$$(1)\qquad p(\mu;\tau,\tau_1)=\int_0^1 \bar{p}(\mu';\tau-t,\tau_1)\,p(\mu\mid\mu';t,\tau_1)\,d\mu',$$

pour toute valeur de t pendant zéro et τ.

Posant

$$(2)\qquad \bar{p}(\mu;\tau-t,\tau_1)=p(\mu;\tau-t,\tau_1)-\frac{1}{2}t\,Y(\mu)\int_0^1 p(\mu'';\tau_1-\tau,\tau_1)\frac{d\mu''}{\mu''},$$

$$(3)\qquad p(\mu\mid\mu';t,\tau_1)=\bar{R}(\mu\mid\mu')\,t+\delta(\mu-\mu')\left\{1-t\int_0^1 R(\mu''\mid\mu')\,d\mu''\right\},$$

comme $t\to+0$, où δ désigne la fonction δ de Dirac et

$$(4)\qquad X(\mu)=p(\mu;0,\tau_1),\qquad Y(\mu)=p(\mu;\tau_1,\tau_1),$$

$$(5)\qquad \bar{R}(\mu\mid\mu')=\frac{1}{2}\,\frac{X(\mu)}{\mu'},\qquad R(\mu\mid\mu')=\frac{1}{2}\,\frac{1}{\mu'}\{X(\mu)+Y(\mu)\}$$

En substituant les équations (2) et (3) dans (1), et en faisant tendre t vers zéro par valeurs positives, nous avons l'équation de Kolmogoroff-Feller

modifiée

$$(6)\qquad \frac{\partial p(\mu;\tau,\tau_1)}{\partial\tau} = -\frac{p(\mu;\tau,\tau_1)}{\mu} + \frac{1}{2}X(\mu)\int_0^1 p(\mu';\tau,\tau_1)\frac{d\mu'}{\mu'} - \frac{1}{2}Y(\mu)\int_0^1 (p(\mu';\tau_1-\tau,\tau_1)\frac{d\mu'}{\mu'}.$$

La condition de normalisation est donnée par

$$(7)\qquad \mu\int_0^1 R(\mu'\mid\mu)\,d\mu' = 1.$$

Soit un faisceau parallèle de rayonnement, incident sur la surface $\tau=0$; son flux net à travers un élément de surface unité normal au rayonnement est πF.

Suivant la notation usuelle, l'équation intégrale de Schwarzschild-Milne appropriée au cas présent s'écrit sous la forme

$$(8)\qquad J(\tau) = \overline{\Lambda}_\tau\{J(\tau')\} + \frac{1}{4}F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}},$$

où μ_0 est le cosinus de l'angle d'incidence. Dans l'équation (8) $\overline{\Lambda}$ est donné par

$$(9)\qquad \overline{\Lambda}_\tau\{f(\tau')\} = \frac{1}{2}\int_0^{\tau_1} f(\tau')E_1(\mid\tau'-\tau\mid)\,d\tau',$$

où $E_1(\tau)$ est la fonction intégro-exponentielle d'ordre 1.

Une autre expression de l'équation (5) s'écrit sous la forme de l'équation auxiliaire

$$(10)\qquad p(\mu;\tau,\tau_1) = \overline{\Lambda}_\tau\{p(\mu;\tau',\tau_1,)\} + e^{-\frac{\tau}{\mu}}.$$

Donc, à l'aide de l'équation (10), nous obtenons

$$(11)\qquad X(\mu) = 1 + \frac{1}{2}\int_0^1 S(\mu,\mu')\frac{d\mu}{\mu'},$$

$$(12)\qquad Y(\mu) = e^{-\frac{\tau_1}{\mu}} + \frac{1}{2}\int_0^1 T(\mu,\mu')\frac{d\mu'}{\mu'},$$

où

$$(13)\qquad S(\mu,\mu') = \int_0^{\tau_1} p(\mu;\tau,\tau_1)e^{-\frac{\tau}{\mu'}}d\tau,\quad T(\mu,\mu') = \int_0^{\tau_1} p(\mu;\tau_1-\tau,\tau_1)e^{-\frac{\tau}{\mu'}}d\tau.$$

Multipliant respectivement l'équation (6) par $e^{-\tau/\mu'}$ et par $e^{-(\tau_1-\tau)/\mu'}$ et intégrant les équations par rapport à τ dans la région $(0, \tau_1)$, après quelques calculs, nous avons

$$(14)\qquad \left(\frac{1}{\mu}+\frac{1}{\mu'}\right)S(\mu,\mu') = X(\mu)X(\mu') - Y(\mu)Y(\mu'),$$

$$(15)\qquad \left(\frac{1}{\mu'}-\frac{1}{\mu}\right)T(\mu,\mu') = Y(\mu)X(\mu') - X(\mu)Y(\mu').$$

Substituant respectivement (14) dans (11) et (15) dans (12), nous pouvons obtenir les équations intégrales des fonctions $X(\mu)$ et $Y(\mu)$.

D'une manière similaire au cas traités par nous ([5]), les intensités émergentes de la réflexion et de la transmission s'écrivent sous la forme

$$(16) \qquad I(0, +\mu) = \frac{1}{4} F \int_0^{\tau_1} p(\mu; \tau, \tau_1) e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{d\tau}{\mu} = \frac{F}{4\mu} S(\mu, \mu_0),$$

$$(17) \qquad I(\tau_1, -\mu) = \frac{F}{2} \delta(\mu - \mu_0) e^{-\frac{\tau_1}{\mu}} + \frac{F}{4} \int_0^{\tau_1} p(\mu; \tau_1 - \tau, \tau_1) e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{d\tau}{\mu}$$
$$= \frac{F}{2} \delta(\mu - \mu_0) e^{-\frac{\tau_1}{\mu}} + \frac{F}{4\mu} T(\mu, \mu_0),$$

où $S(\mu, \mu_0)$ et $T(\mu, \mu_0)$ sont respectivement donnés par les équations (14) et (15). Les solutions (16) et (17) sont égales aux équations (1) du chapitre VII de R. T.

Dans les cas conservatifs, on trouve plusieurs solutions. Donc, si on tient compte de l'intégrale

$$(18) \qquad \int_0 d\mu \int_0^{\tau_1} p(\mu; \tau, \tau_1)\, d\tau = \tau_1,$$

après quelques calculs, nous obtenons respectivement les solutions (16) et (17) en termes des fonctions « standard » $X(\mu)$ et $Y(\mu)$. Elles sont identiques aux équations (27) du chapitre IX de R. T. Le calcul détaillé se trouvera dans un article ultérieur.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) V. A. AMBARTZUMIAN, *C. R. (Doklady), Acad. Sc. U. R. S. S.*, 38, 1943, p. 257.

(2) S. CHANDRASEKHAR, *Ap. J.*, 107, 1948, p. 48, *Radiative Transfer* Oxford University Press, London 1950; ce livre est référé dans ma note comme « R. T. »

(3) Ida W. BUSBRIDGE, *M. N.*, 115, 1955, p. 391.

(4) V. V. SOBOLEV, *Transfer of Radiation Energy in the Atmospheres of Stars and Planets* (Moscow), 1956 : *R. A. J.*, 34, 1957, p. 336.

(5) S. UENO, *J. Math. and Mech.*, 7, 1958, p. 629.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Base de la théorie cinétique et équation de Boltzmann. Cas où le fluide est soumis à un champ de forces.* Note (*) de Mlle **SIMONE MARQUET**, transmise par M. Georges Darmois.

Dans la Note précédente (1), un système de n corpuscules est supposé décrit par une mesure de Radon. Une équation d'évolution pour cette mesure a été proposée et résolue. Par un théorème de conservation asymptotique d'inorganisation corpusculaire, on peut déduire de cette équation une équation de Boltzmann et un procédé de résolution de celle-ci.

Cette étude qui tend à justifier l'équation de Boltzmann est faite dans le cas particulier suivant. Les n corpuscules sont caractérisés par

$$x = (m_1, v_1, \ldots, m_n, v_n) = (m, v).$$

(position m_i et vitesse v_i de leur centre de gravité). *Seuls les chocs binaires sont de probabilité non nulle et celle-ci est proportionnelle à* $1/n$,

$$\psi_{ij}(m, v) = h(|m_i - m_j|)\,\frac{|(v_i - v_j).l| - (v_i - v_j).l}{2n}$$

l est le vecteur unitaire de la ligne des centres $m_j m_i$, $h(r)$ est une fonction continue à support compact sur R_+,

$$A_{ij}(m, v) = (m_1, v_1, \ldots, m_i, v'_i, \ldots, m_j, v'_j, \ldots, m_n, v_n)$$
$$v'_i = v_i + ((v_j - v_i).l)l, \qquad v'_j = v_j - ((v_j - v_i).l)l.$$

1. *Conservation de la propriété de Boltzmann.* — $\varphi(x, 0)$ est une mesure positive, normée ($\langle \varphi(x, 0), 1 \rangle = 1$), à support compact, symétrique par rapport aux x_i. Ceci conduit à donner la masse $1/n$ aux corpuscules et à avoir une énergie de la forme $E_n(x)$

$$E_n(x) = \frac{1}{n}\left(\frac{v^2}{2} + e(x)\right), \qquad [e(x) \geqq 0].$$

A $\varphi(x, 0)$ on fait correspondre la solution $\varphi(x, t)$ de l'équation

$$(1) \qquad d_t m_t \varphi(x, t) = m_t \Omega \varphi(x, t)$$

se réduisant à $\varphi(x, 0)$ pour $t = 0$

$\varphi(x, t)$ est la mesure normée, positive, symétrique par rapport aux x_i

$$m_t \varphi(x, t) = \sum_0^\infty A_t^n \varphi(x, 0),$$

où, en posant $a_t = m_t \Omega^* m_{-t}$

$$\langle A_t \varphi(x, t), g(x) \rangle = \int_0^t \langle \varphi(x, \tau), a_\tau g(x) \rangle \, d\tau.$$

Un calcul élémentaire conduit à

$$\langle m_t \varphi(x, t), g(x) \rangle = \sum_0^\infty \left\langle \varphi(x, 0), \int_0^t \int_0^{\tau_p} \cdots \int_0^{\tau_2} a_{\tau_1} a_{\tau_2} \ldots a_{\tau_p} g(x)\, d\tau_1 \ldots d\tau_p \right\rangle,$$

par définition le terme correspondant à 0 est $\langle \varphi(x, 0), g(x) \rangle$.

Si nous supposons l'indépendance stochastique des n corpuscules (inorganisation corpusculaire) $\varphi(x, 0)$ se met sous forme d'un produit direct $\varphi(x_1)\varphi(x_2)\ldots\varphi(x_n)$, mais cette propriété ne se conserve pas au cours du temps.

Considérons une suite $\{\varphi_n(x, 0)\}$ de mesures correspondant à des systèmes

de n corpuscules vérifiant la *propriété de Boltzmann*

$$\lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, 0), g_{n_1}(x) h_{n_2}(x) \rangle = \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, 0), g_{n_1}(x) \rangle \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, 0), h_{n_2}(x) \rangle$$

quand g_{n_1} et h_{n_2} dépendent respectivement de n_1 et n_2 variables x_i toutes différentes entre elles.

En général représentons par $g_{n_1}(x)$ une fonction ne dépendant que de n_1 corpuscules et introduisons la relation d'équivalence $g \simeq g'$ si $\langle \varphi, g \rangle = \langle \varphi, g' \rangle$ pour tout φ symétrique par rapport aux x_i. On a

$$g_{n_1}(x) \simeq g_{n_1}(x_1, x_2, \ldots, x_{n_1}).$$

Par récurrence nous introduirons

$$g_{n_1+p}(x; \tau_p, \tau_{p-1}, \ldots, \tau_1) = \sum_{i=1}^{n_1+p-1} m_{\tau_1} \omega_{i\, n_1+p} m_{-\tau_1} g_{n_1+p-1}(x; \tau_p, \ldots, \tau_2)$$

$$g'_{n_1+p}(x; \tau_{p+1}, \tau_p, \ldots, \tau_1) = \sum_{1\leq i<j\leq n_1+p} m_{\tau_1} \omega_{ij} m_{-\tau_1} g_{n_1+p}(x; \tau_{p+1}, \ldots, \tau_2)$$

$\omega_{ij} = n\Omega_{ij}$ correspond aux chocs des $i^{\text{ième}}$ et $j^{\text{ième}}$ corpuscules et ne dépend pas de n.

Supposons $|g_{n_1}(x)| \leq 1 + E_n(x)$,

$$\sum_{(ij)} |v_i - v_j| \simeq \frac{n(n-1)|v_1 - v_2|}{2} \simeq \leq (n-1)\sqrt{n}\,|v|$$

permet de majorer g_{n_1+p} et g'_{n_1+p} au sens de l'équivalence ainsi que les différents termes de $\langle m_t \varphi_n(x, t), g_{n_1}(x) \rangle$. Sous les hypothèses :

1° il existe un nombre ρ tel que le support de $\varphi_n(x, 0)$ est contenu dans $\{x, E_n(x) \leq n\rho^2/2\}$,

2° $E_n(x)$ ne peut décroître, au sens de l'équivalence, quand n croît

3° $$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \| \varphi_n(x, 0) \| = 0$$

on obtient, n_1 étant un entier fixe

$$\lim_{n\to\infty} \langle m_t \varphi_n(x, t), g_{n_1}(x) \rangle$$
$$= \lim_{n\to\infty} \sum_{0}^{n-n_1} \left\langle \varphi_n(x, 0), \int_0^t \int_0^{\tau_p} \cdots \int_0^{\tau_2} g_{n_1+p}(x; \tau_p, \ldots, \tau_1)\, d\tau_1 \ldots d\tau_p \right\rangle.$$

En remplaçant $g_{n_1}(x)$ par $g_{n_1}(x_1, x_2, \ldots, x_{n_1})\, h_{n_2}(x_{n_1+1}, \ldots, x_{n_1+n_2})$ des regroupements de termes dans l'intégrale montre que *la propriété de Boltzmann est conservée au cours du temps*

$$\lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, t), g_{n_1}(x) h_{n_2}(x) \rangle = \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, t), g_{n_1}(x) \rangle \lim_{n\to\infty} \langle \varphi_n(x, t), h_{n_2}(x) \rangle.$$

2. *Application de l'équation de Boltzmann.* — Soit une mesure $f(x_1)$ normée, positive, à support compact sur l'espace des phases d'un corpuscule et $\varphi_n(x, 0)$ le produit direct

$$\varphi_n(x, 0) = f(x_1) f(x_2) \ldots f(x_n).$$

Notons $(v_1^2/2) + e(x_1)$ la densité d'énergie pour un corpuscule. On a

$$E_n(x) \simeq \frac{v_1^2}{2} + e(x_1).$$

On vérifie aisément que toutes les hypothèses du paragraphe précédent sont satisfaites y compris la propriété de Boltzmann. A la suite $\{\varphi_n(x, 0)\}$ correspond biunivoquement une suite de mesures normées, positives, solutions de (1) $\{\varphi_n(x, t)\}$ vérifiant également la propriété de Boltzmann.

On démontre que, n_1 étant fixe, $\langle m_t \varphi_n(x, t),\ g_{n_1}(x) \rangle$ tend, quand n augmente indéfiniment, vers une limite que nous noterons

$$\langle m_t \varphi(x, t), g_{n_1}(x) \rangle$$

et qui définit un opérateur sur l'espace des fonctions continues admettant des majorantes équivalentes à des multiples de $1 + (v_1^2/2) + e(x_1)$, tel que sa restriction aux fonctions de n variables x_i, n fixe, appartient au K_E correspondant. En ce sens on peut écrire (propriété de Boltzmann)

$$\varphi(x, t) = \prod_{i=1}^{\infty} f(x_i, t),$$

$$\langle m_t f(x_1, t), g(x_1) \rangle = \sum_{0}^{\infty} \left\langle f(x_1) \ldots f(x_{p+1}), \int_0^t \int_0^{\tau_r} \cdots \int_0^{\tau_2} g_{p+1}(x; \tau_p, \ldots, \tau_1)\, d\tau_1 \ldots d\tau_p \right\rangle.$$

Les théorèmes classiques permettent d'obtenir

$$d_t \langle m_t \varphi(x, t), g_{n_1}(x) \rangle = \langle m_t \varphi(x, t), g_{n_1+1}(x, t) \rangle.$$
$$d_t \langle m_t f(x_1, t), g(x_1) \rangle = \langle m_t \omega_{12} f(x_1, t) f(x_2, t), g(x_1) \rangle.$$

Cette dernière égalité peut être considérée comme une généralisation à l'espace des mesures d'une équation de Boltzmann ([2]).

(*) Séance du 27 octobre 1958.

([1]) *Comptes rendus*,

([2]) DIÈTRICH MORGENSTERN, *Étude analytique de l'équation de Maxwell-Boltzmann. Journal of rational mechanics and analysis*. Vol. 4, nb. 4, Indiana University, 1955.

LUMINESCENCE. — *Au sujet des radiations de luminescence visibles et ultraviolettes produites dans les milieux aqueux et organiques soumis aux radiations de haute énergie quantique.* Note de M. **Lucien Mallet**, présentée par M. Francis Perrin.

M'étant consacré pendant de nombreuses années à des recherches sur les phénomènes de radio-luminescence, je crois utile d'apporter une mise au point sur l'antériorité de mes découvertes dans cet important domaine de la Physique, et d'en établir la chronologie.

Depuis quelques années, la luminescence produite dans les milieux aqueux et organiques par les rayonnements de grande énergie ont attiré à nouveau l'attention de certains théoriciens et expérimentateurs qui l'ont, *a priori*, et sans enquête préalable, désigné sous le nom d'effet Cerenkov.

La description de cet effet par l'auteur russe a été faite à l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. par P. Cerenkov, le 11 juin 1934 (1) sous le titre : *Luminescence visible des liquides purs sous l'action des radiations* γ.

Or, 1° j'avais publié le 26 juillet 1926 à l'Académie des Sciences (sous la rubrique : Fluorescence), une première Note présentée par M. A. Cotton, intitulée : *Luminescence de l'eau et des substances organiques soumises au rayonnement* γ, décrivant le phénomène, ses conditions de réalisation, les milieux dans lesquels il s'observait et ses propriétés spectrales : l'emploi d'une source de radium à rayons γ, les absorptions relatives dans le quartz, le sel gemme, le verre de la luminescence, la production du phénomène dans l'eau pure, la glace, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles, les graisses, la cire, l'albumine.

2° Le 17 juillet 1928, je publiais à l'Académie des Sciences, sous la rubrique Radioactivité, une nouvelle Note présentée par M. Ch. Fabry, intitulée : *Étude spectrale de la luminescence de l'eau et du sulfure de carbone soumis au rayonnement* γ, qui affirmait, par une étude spectrographique, à l'aide d'un nouveau spectrographe très lumineux, ma première hypothèse sur les caractéristiques spectrales du phénomène que j'avais découvert, dont je donnais la description dans le visible et l'ultraviolet jusqu'à 3 700 Å.

3° Enfin, le 4 février 1929, sous la rubrique Radioactivité, je publiais une troisième Note à l'Académie des Sciences, présentée également par M. Ch. Fabry, intitulée : *Sur le rayonnement ultraviolet des corps* (milieux aqueux et liquides organiques) *soumis aux rayons* γ, montrant l'*étendue du spectre ultraviolet* dans les milieux liquides, à l'aide d'un nouveau spectrographe à optique de quartz et sel gemme (également décrit), permettant de reculer l'étendue du spectre jusqu'à au moins 2 500 Å.

Plusieurs Mémoires, tant à la Société de Biologie (1926) que dans des périodiques (*Archives d'Électricité médicale*) (1928-1929), *Journal médical français* (1928), ont été publiés sur la même question. Enfin, dans un Ouvrage sur le radium et les applications curiethérapiques (Baillière, 1930), j'exposais à nouveau les phénomènes de luminescence produits dans les liquides par les rayons γ (photographie du spectrographe et spectres y sont insérés).

Ces travaux développant ou complétant les précédents, confirmaient :

1° que les phénomènes de luminescence produits par les rayonnements de grande énergie sont dus à un mécanisme différent des effets de fluorescence ou de scintillation des cristaux;

2° qu'ils sont également apparents dans les substances amorphes, comme le verre ou la cellulose;

3° qu'un minimum de fréquence du rayonnement est nécessaire pour qu'ils apparaissent.

Il est regrettable que P. Cerenkov, ainsi que les auteurs occidentaux [2] qui ont donné son nom au phénomène de luminescence décrit par moi, huit ans plus tôt, n'aient pas procédé à des investigations bibliographiques dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, où mes notes ont été publiées sous le patronage des grands savants, A. Cotton et Ch. Fabry.

P. Cerenkov a étudié, en 1934, l'état de polarisation de la lumière émise, et c'est là la partie originale et inédite de son travail. Il l'attribue aux seuls rayons γ et ne fait pas intervenir le déplacement de l'électron dans la matière à une vitesse dépassant celle de la lumière, comme l'ont proposé les théoriciens I. E. Tamm et I. M. Frank [3].

(1) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **2**, vol. II, n° 8, 1934.

(2) G. B. Collins et V. G. Preiling, *Phys. Rev.*, **54**, 1938, p. 499; H. O. Wycoff et I. E. Henderson, *Phys. Rev.*, **64**, 1943, p. 1; Guido Beck, *Phys. Rev.*, 1948.

Je signale, par contre, que mon antériorité est cependant signalée par K. Przibram, *Luminescence Excitation* (Pergamon Press, London, N. Y., 1957).

(3) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **14**, 1937, p. 109.

Remarques sur la Note de M. Lucien Mallet *relative à la luminescence des milieux transparents sous l'action des rayons* γ.
Note de M. **Francis Perrin**.

Dans la Note précédente M. Lucien Mallet rappelle fort justement qu'il a découvert et étudié le phénomène de luminescence des milieux transparents aqueux ou organiques (liquides, vitreux ou cristallisés) soumis à un rayonnement γ d'énergie quantique élevée, huit ans avant le physicien

russe P. Cerenkov, dont la première publication sur cet effet est de juin 1934.

Par ses travaux, publiés de 1926 à 1930, M. Lucien Mallet avait établi la généralité de la luminescence excitée par les rayons γ et ses caractères spectraux (très différents de ceux des fluorescences); il avait montré qu'une énergie quantique élevée des rayons excitateurs est nécessaire, des rayons X intenses émis par un tube à 120 kV n'excitant pas ces luminescences.

M. Cerenkov aurait dû connaître et citer les travaux de M. Mallet qui a vraiment découvert le phénomène de luminescence des milieux transparents sous l'action des rayons γ. Cela aurait donné sa juste valeur à ses observations originales sur la polarisation de cette luminescence, qui ont mis les physiciens théoriciens Tamm et Frank sur la voie de l'interprétation remarquable qu'ils en ont donné, comme sillage lumineux d'électrons projetés par les rayons γ avec une vitesse supérieure à celle de la lumière dans le milieu réfringent qu'ils traversent.

C'est évidemment cette interprétation, pleinement confirmée, qui a donné une grande importance au phénomène connu sous le nom d'effet Cerenkov, mais dont la première observation, tout à fait valable, est incontestablement due à M. Lucien Mallet.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Structure de* $AsO_4H_2(NH_4)$. Note de M. **Claude Delain**, transmise par M. Louis Néel.

L'arséniate monoammonique, $AsO_4H_2(NH_4)$, cristallise dans le système quadratique $Vd = \bar{4}2m$. Il est isomorphe du phosphate monoammonique $PO_4H_2(NH_4)$. Il possède donc le même groupe infini $V_D^{12} = I\bar{4}2d$. Pour ce groupe les conditions de réflexion des zones (hko) et (hol) sont les suivantes :

zone (hko) : réflexions générales, $h+k=2n$; réflexions type $(hho)=2n$;
zone (hol) : réflexions générales, $h+l=2n$; type (ool), $l=4n$.

Sur les clichés de ces zones, toutes les réflexions possibles ont effectivement été observées, les autres étant absentes, ce qui confirme l'existence du groupe infini précédent.

Nous avons déterminé les dimensions de la maille sur des clichés de cristal tournant avec extrapolation $\bar{a}\sin^2\theta = 1$.

Nous avons obtenu :

$$a = 7{,}699 \pm 0{,}005$$
$$c = 7{,}729 \pm 0{,}005.$$

L'arsenic et l'ammonium sont en positions spéciales. Nous leur avons

attribué les mêmes positions qu'au phosphore et à l'ammonium dans $PO_4H_2(NH_4)$, à savoir :

$$As(0\ 0\ 0),\quad (0\ 1/2\ 1/2)\quad \text{et plus}\quad (1/2\ 1/2\ 1/2)$$
$$NH_4(0\ 0\ 1/2),\quad (0\ 1/2\ 3/4)\quad \text{et plus}\quad (1/2\ 1/2\ 1/2)$$

L'oxygène est en position générale.

Pour obtenir ses coordonnées nous avons d'abord effectué une projection de Fourier sur le plan [001] : l'isomorphisme avec $PO_4H_2(NH_4)$ fournit les signes probables des facteurs de structure, dont les modules sont déterminés par photométrie des clichés : nous avons utilisé la technique des films multiples et la comparaison visuelle avec une échelle d'intensités ; les valeurs ainsi trouvées étant corrigées des facteurs d'absorption et de polarisation-Lorentz. Nous avons ainsi déterminé les valeurs de x et y. Les signes des facteurs de structure se sont révélés corrects. Pour raffiner ces coordonnées, nous avons effectué, autour de la position trouvée le calcul systématique, de millième en millième de maille, des facteurs de structure et du facteur résiduel $R = \Sigma||F_0|-|F_c||/\Sigma|F_0|$ où F_0 est le facteur de structure observé et F_c le facteur calculé. Nous nous sommes arrêtés aux valeurs de x et de y qui rendent R minimum. Ce sont $x = 0,086$, $y = 0,162$ avec $R = 0,13$.

Pour déterminer z nous sommes partis de la longueur présumée de la liaison $As - O = 1,75$ Å et nous avons repris le même procédé de minimisation de R par calcul des facteurs de structure autour de la position initialement obtenue. Nous avons $z = 0,136$ avec $R = 0,12$.

Ceci nous donne donc pour $AsO_4H_2(NH_4)$:

$$a = 7,70 \text{ Å},\qquad c = 7,73 \text{ Å};$$
$$x = 0,086,\qquad y = 0,162,\qquad z = 0,136.$$

La longueur de la liaison As-O est de 1,76 Å. La distance des deux oxygènes, du tétraèdre AsO_4 ayant même cote est de 2,82 Å. Celle des oxygènes de cotes différentes 2,90 Å. La longueur des liaisons hydrogènes existant entre les ions AsO_4 est de 2,53 Å.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature de certains « équilibres » dans le système cérium-hydrogène. Essai d'interprétation.* Note (*) de M. **Halim J. Albany**, présentée par M. Paul Pascal.

Les systèmes binaires non-stœchiométriques métal-gaz en général et métal-hydrogène en particulier, ont été l'objet de nombreuses recherches expérimentales. Un certain nombre d'auteurs [1] ont d'autre part, par des considérations de mécanique statistique, établi des relations pression-

température-composition qui se sont, pour différents systèmes, trouvées en accord assez satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Des divergences d'interprétation subsistent cependant.

Ainsi, dans le cas du système palladium-hydrogène, Lacher considère l'interaction entre atomes d'hydrogène occupant des positions interstitielles dans le réseau métallique. Anderson envisage le problème sous l'angle plus général de l'interaction entre défauts du même type (défauts Schottky ou atomes interstitiels). Rees admet que la solution solide présente un caractère interstitiel et souligne l'influence des défauts sur le taux d'absorption. Libowitz traite le problème du point de vue ionique, et considère l'interaction, soit entre lacunes (vacances) d'hydrogène, soit entre atomes ou ions métalliques en position interstitielle.

En même temps qu'il a été possible de rendre compte des isothermes pression-composition de tels systèmes sur la base d'une interaction entre atomes interstitiels non métalliques ou entre défauts, il est apparu nécessaire de considérer l'influence des défauts sur la solubilité maximum, comme cela fut envisagé pour le système zirconium-hydrogène ([2]) : si à chaque atome métallique il est permis de rattacher un certain nombre de sites susceptibles d'être occupés par l'hydrogène, des lacunes par exemple de tels atomes réduisent alors le nombre de ces positions et la quantité d'hydrogène absorbable s'en trouve par conséquent diminuée.

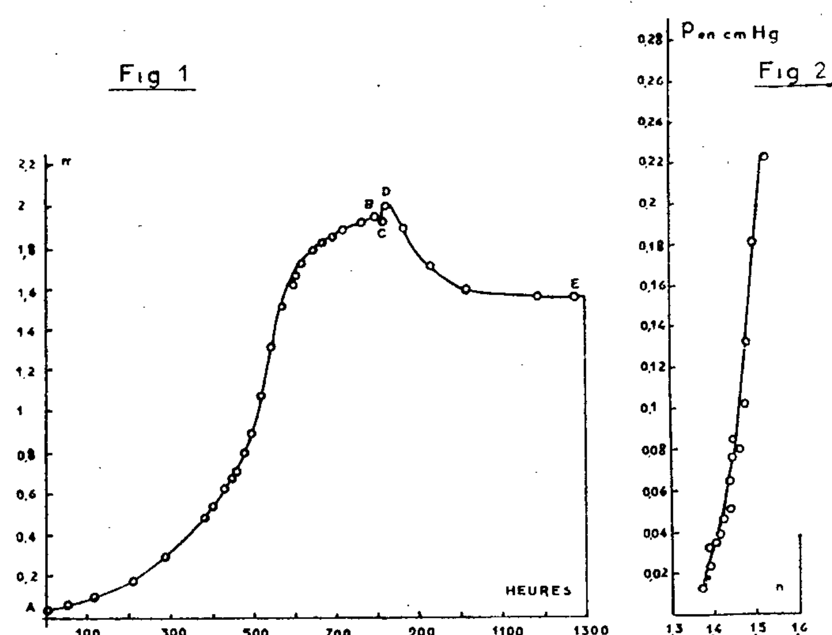
De telles considérations permettent de rendre compte de certaines observations concernant le système cérium-hydrogène; ces observations ont été faites au cours d'une étude sur la cinétique d'hydruration du cérium. Elles concernent deux réactions ([3]) effectuées, l'une à température ambiante et l'autre à 100° C : dans chacune d'elles, l'échantillon de cérium, sous forme de poudre, est mis en présence d'un excès d'hydrogène; la transformation évoluant à volume constant présente l'allure sigmoïde.

Dans la seconde expérience, au moment où la composition atteint $CeH_{1,94}$, sous une pression de 3,05 cm Hg, la température de l'échantillon est portée à 300° C et y est maintenue : une désorption est alors observée, suivie d'une absorption à laquelle succède une nouvelle désorption qui prend fin au point E (*fig.* 1), de coordonnées $n = 1{,}55$ et $p = 5{,}35$ cm Hg. Le même phénomène encore plus accentué, a lieu dans la première expérience à la suite de l'élévation de température. Les points d' « équilibre » se rapportant à la désorption de l'échantillon à partir de la composition $CeH_{1,55}$, la désorption étant effectuée à 300° C par abaissement, après chaque équilibre, de la pression régnant dans l'enceinte, sont donnés par la figure 2.

Différentes remarques s'imposent. La branche BC (*fig.* 1) qui caractérise le premier effet de l'élévation de température, correspondrait à une désorption des zones périphériques fortement hydrurées des grains; la branche CD serait due à la prépondérance initiale de l'absorption par des

zones internes des grains sur le phénomène fondamental de la désorption finale (branche DE).

Les coordonnées n et p du point E, ainsi que celles qui représentent l' « équilibre » final de la désorption dans la première expérience, diffèrent nettement des résultats d'équilibres réels obtenus dans une série parallèle d'expériences et qui sont en général en assez bon accord avec les isothermes de Mulford et Holley [4].



Il y a lieu de remarquer que l'allure de la courbe de la figure 2 est tout à fait comparable à une branche d'isotherme de la région bivariante s'étendant au-delà du palier de limite supérieure CeH_2 environ, mais ayant subi une quasi-translation la situant dans le domaine des compositions inférieures à $n = 2$. Une telle constatation conduit à affirmer que l'état stationnaire au point E ne constitue pas un état d'équilibre réel.

Enfin, la désorption finale (branche DE) résulterait de la prépondérance prise par la formation de lacunes, de tels défauts étant considérés comme plus probables que les défauts d'atomes interstitiels dans le cas de réseaux compacts. Cette formation de lacunes est attribuée principalement à l'influence de l'élévation de la température sur les imperfections de réseaux, et plus particulièrement ici sur les dislocations, par suite de l'évolution à caractère plastique de ce système. Il est démontré que les dislocations sont susceptibles de provoquer la formation de lacunes en assez grand nombre [5]. Dans les transformations décrites, il y a lieu de présumer que l'hydrogène a pu occasionner l'ancrage de dislocations; celles-ci se libéreraient de leurs nuages sous l'action de l'énergie thermique fournie par l'élévation de température, entraînant la formation de lacunes et la désorption d'hydrogène, et conduisant ainsi à l'état stationnaire indiqué.

Dans le système cérium-hydrogène, de réseau cubique à faces centrées, à chaque atome de cérium sont rattachés 14 sites susceptibles d'être occupés par l'hydrogène; en admettant qu'à un atome placé en surface

correspondent en moyenne quatre sites, la formation d'un défaut Schottky détruirait dix sites possibles. Si la différence existant entre la composition théorique maximum CeH_3 et la composition à la saturation, CeH_{n_s}, à une température donnée, est attribuée à des lacunes d'atomes de cérium, on peut alors écrire

$$(1) \qquad 3 - n_s = 10\frac{L}{A},$$

A désignant le nombre d'atomes de cérium dans le réseau et L le nombre de lacunes. Le rapport L/A pour un équilibre réel à 300° C est d'environ $2,2.10^{-2}$. D'après le pseudo-équilibre caractérisé par le point E, ce rapport aurait une valeur six fois plus élevée, ce qui exclut la possibilité d'une répartition de défauts thermiquement en équilibre dans la masse du métal. Dans le même ordre d'idées, l'énergie de formation E_L d'un défaut Schottky est donnée par la relation

$$L = A \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right),$$

où k est la constante de Boltzman et T la température absolue, soit en tenant compte de (1) :

$$E_L = kT \ln \frac{10}{3 - n_s}.$$

La valeur de E_L est d'environ 4,3 kcal/at-g d'après l'équilibre réel à 300° C, alors qu'elle est estimée, d'après l'état stationnaire représenté par le point E, inférieure à 1 kcal/at-g.

On est ainsi amené à admettre que seule une couche externe des grains riches en défauts et en hydrogène serait en équilibre avec le gaz à la pression élevée régnant dans l'enceinte. Du fait de l'existence, avant l'élévation de la température, d'un gradient de concentration en hydrogène dans la masse, il n'est pas exclu d'envisager une diffusion préférentielle des défauts, contribuant à créer les zones plus riches en lacunes.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

[1] J. R. Lacher, *Proc. Roy. Soc.*, 161, 1937, p. 525; J. S. Anderson, *Proc. Roy. Soc.*, 185, 1946, p. 69; A. L. G. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 335; G. Libowitz, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 514.

[2] S. L. H. Martin et A. L. G. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 343.

[3] H. J. Albany et R. Viallard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 948.

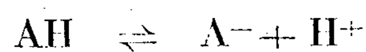
[4] R. N. R. Mulford et C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.

[5] F. Seitz, *Adv. in Phys.*, 1, 1952, p. 43.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante d'acidité des couples acide base par spectrophotométrie dans l'ultraviolet.* Note (*) de MM. **Pierre Romain** † et **Jean Claude Colleter**, présentée par M. René Fabre.

Méthode nouvelle de détermination des constantes d'acidité par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Application à la détermination des constantes d'acidité de quelques molécules d'intérêt thérapeutique.

En solution aqueuse l'équilibre acide-base :



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

est défini par la constante

(1) $$K_a = \frac{|A^-|.|H^+|}{|AH|}.$$

Si l'on désigne par C_A la concentration totale de l'acide introduit dans le milieu réactionnel

(2) $$C_A = |AH| + |A^-|$$

on peut calculer la concentration en ion A^- :

(3) $$|A^-| = C_A\left(1 + \frac{|H^+|}{K_a}\right)^{-1}.$$

Le calcul de la constante K_a peut être réalisé à partir des données fournies par toute méthode physique permettant de déterminer la concentration en A^- à un facteur près.

La spectrophotométrie conduit à des résultats précis selon une technique simple et rapide.

Bases théoriques de la méthode. — 1° *Calcul de la densité optique en fonction des caractères physicochimiques du milieu réactionnel.*

On suppose vérifiée la loi de Berr-Lambert et que AH et A^- absorbent la radiation choisie. La densité optique de la solution s'exprime

(4) $$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)}|AH| + \varepsilon_{\lambda(2)}|A^-|.$$

On élimine $|AH|$ entre les expressions (2) et (4) :

$$D_\lambda - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A = (\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}).|A^-|$$

et l'on remplace $|A^-|$ par sa valeur (3)

(I) $$D_\lambda - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A = (\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}) C_A\left(1 + \frac{|H^+|}{K_a}\right)^{-1}.$$

2° *Détermination de la constante d'acidité et des coefficients d'absorption.* — Dans l'expression (I) figurent trois inconnues K_a, $\varepsilon_{\lambda(1)}$, $\varepsilon_{\lambda(2)}$. On mesure la

densité optique et le pH de trois solutions qui diffèrent uniquement par leur concentration en ion $|H^+|$, et l'on obtient un système de trois équations à trois inconnues. On affecte des indices 1, 2, 3 les grandeurs se rapportant à ces solutions de pH croissant :

$$D_1 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A = C_A(\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}) \left(1 + \frac{|H^+|_1}{K_a}\right)^{-1}, \tag{5}$$

$$D_2 - \varepsilon_{\lambda(1)} c_A = c_A(\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}) \left(1 + \frac{|H^+|_2}{K_a}\right)^{-1}, \tag{6}$$

$$D_3 - \varepsilon_{\lambda(1)} c_A = c_A(\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}) \left(1 + \frac{|H^+|_3}{K_a}\right)^{-1}. \tag{7}$$

Calcul de K_a. — Le calcul conduit aux expressions suivantes que nous désignerons par M :

$$\frac{D_3 - D_2}{D_2 - D_1} \frac{|H^+|_2 - |H^+|_1}{|H^+|_3 - |H^+|_1} = \left(1 + \frac{|H^+|_2}{K_a}\right)\left(1 + \frac{|H^+|_3}{K_a}\right)^{-1} = M. \tag{8}$$

Les valeurs expérimentales de D et de $|H^+|$, introduites dans le premier membre de l'équation, donnent la valeur numérique de M. La constante K_a s'exprime

$$K_a = \frac{|H^+|_2 - M\,|H^+|^3}{M - 1}. \tag{II}$$

Calcul de $\varepsilon_{\lambda(1)}$. — Si l'on veut bien considérer, d'après les expressions précédentes (6), (7) et (8) que

$$M = \frac{D_3 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A}{D_2 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A},$$

le calcul du coefficient d'absorption $\varepsilon_{\lambda(1)}$ se trouve facilité :

$$\varepsilon_{\lambda(1)} = \frac{MD_2 - D_3}{M - 1} \frac{1}{C_A}.$$

Calcul de $\varepsilon_{\lambda(2)}$. — On pose $\Delta_3 = D_3 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A$.

Compte tenu de l'équation (8) l'élimination de $K_{a(1)}$ entre (6) et (7) conduit à l'expression

$$\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)} = \frac{|H^+|_2 - |H^+|_3}{|H^+|_2 - M\,|H^+|_3} \frac{\Delta_3}{C_A}.$$

Remarques. — 1° Le calcul montre que, dans certains cas, une détermination plus rapide de $\varepsilon_{\lambda(1)}$ est possible : lorsque le pK_a de l'équilibre acide-base étudié est assez élevé, on peut choisir $|H^+|_1$ suffisamment grand devant $|H^+|_2$ et devant $|H^+|_3$ pour que M tende vers la limite

$$M_{\text{limite}} = \frac{D_3 - D_1}{D_2 - D_1}.$$

La valeur du coefficient d'absorption $\varepsilon_{\lambda(1)}$ se simplifie : $\varepsilon_{\lambda(1)} = D_1/C_A$. On

vérifie expérimentalement que la densité optique de certaines solutions très acides est indépendante de pH.

2° *Cas des polyacides.* — Le raisonnement précédent s'applique à la détermination des constantes d'acidité successives des polyacides.

APPLICATION DE LA MÉTHODE. — *Détermination des constantes d'acidité de quelques molécules d'intérêt thérapeutique.* — L'étude de l'acide para-amino salicylique, de la vitamine B_6, de la phényl-1, diméthyl-2.3 pyrazolone-5 (antipyrine) et de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5, (antipyrine déméthylée) nous a permis de préciser les conditions expérimentales de détermination des pK_a par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

		$pK_{a(1)}$.	$pK_{a(2)}$.	$pK_{a(3)}$.
P. A. S.	....	1,8 ± 0,05	3,65 ± 0,05	14 ± 0,5
	(1)	2,08	4,08	13,74
Vitamine B_6	....	4,74 ± 0,03	9,4 ± 0,5	–
	(2)	2,5	5,6	9,3
Antipyrine....................		1,10 ± 0,05	–	–
Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5.		1,05 ± 0,05	–	–

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) A. ÅGREN, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 39.

(2) P. JACQUES, *Thèse Doctorat Pharmacie* (Université), Strasbourg, 1957.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude des propriétés mécaniques et de la rupture fragile de l'acier doux.* Note (*) de MM. **John Barry Lean, Jean Plateau** et **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude expérimentale et théorique des propriétés mécaniques à froid de l'acier extra-doux. Calcul de la limite élastique supérieure et de la longueur critique des bandes de Piobert-Lüders. La formation de telles bandes, dans les conditions de nos essais, précède toujours la rupture fragile, qui se produirait quand la déformation plastique y dépasse une valeur critique.

Sur de l'acier extra-doux contenant 0,07 % de carbone, des essais de traction effectués jusqu'à —210° C et à des vitesses d'allongement comprises entre $1,4.10^{-5}$ s et $3,2.10^{-1}$ s nous ont permis d'étudier avec précision les variations des caractéristiques mécaniques. Nous avons essayé de les expliquer théoriquement.

Limite élastique. — Pour calculer la limite élastique supérieure, nous avons admis le résultat établi expérimentalement par Hollomon et Zener (1) et théoriquement par Cottrell et Bilby (2), selon lequel elle survient

pour une valeur critique, c, du paramètre :

(1) $$\dot{\varepsilon}\, e^{\frac{Q}{RT}},$$

où $\dot{\varepsilon}$ représente la vitesse d'allongement, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et Q la chaleur d'activation nécessaire pour séparer une ligne de dislocation de son nuage d'impuretés.

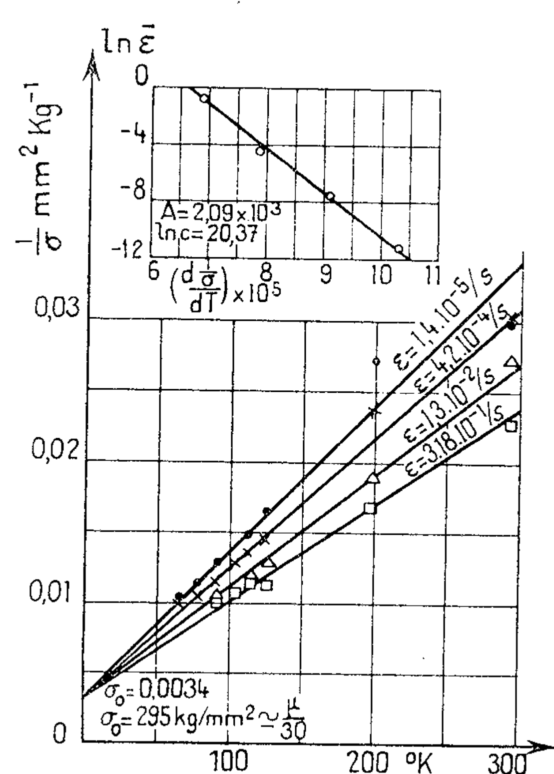


Fig. 1.

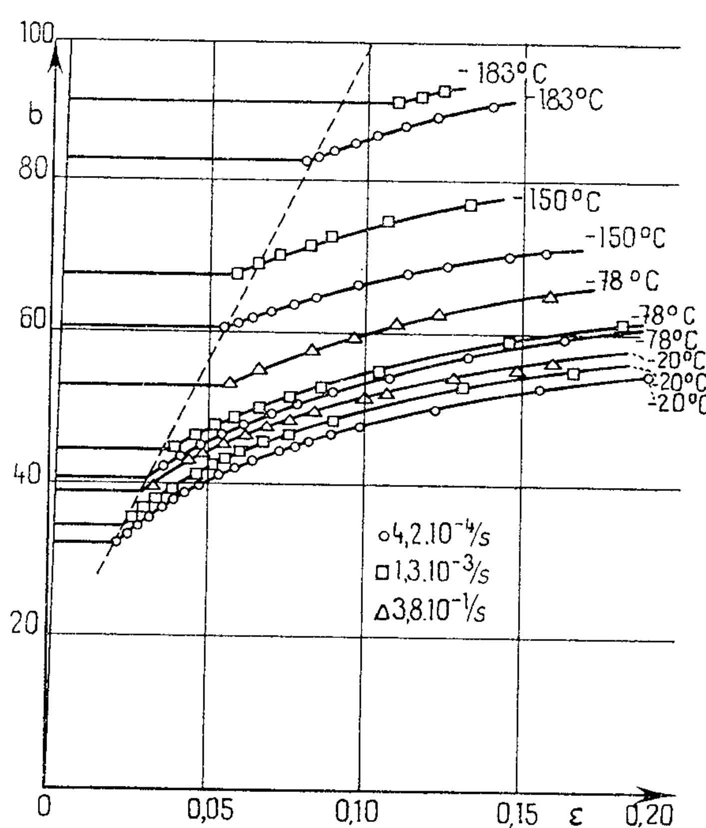


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'inverse de la limite élastique supérieure en fonction de la température absolue, pour différentes vitesses d'allongement.

Fig. 2. — Courbes rationnelles de traction pour différentes conditions expérimentales.

Pour évaluer Q, nous supposons que le réseau de Frank-Read s'est formé à haute température et que, dans le domaine des températures d'essai, une ligne de dislocations ne peut échapper à son nuage sans contrainte extérieure. D'autre part, nous admettons qu'il existe une contrainte critique σ_0 sous laquelle une boucle échappe à son nuage sans intervention de l'agitation thermique. En introduisant cette contrainte critique dans une théorie du genre de celle de Fisher [3], nous représentons, pour les contraintes intermédiaires, la chaleur d'activation Q par une expression de la forme

(2) $$Q = A\left(\frac{\sigma_0}{\sigma} - 1\right),$$

où A est une constante.

Les équations (1) et (2) conduisent à la relation (3), valable si σ représente la limite élastique supérieure :

(3) $$\frac{1}{\sigma} = \frac{RT}{A\sigma_0}(\ln c - \ln \dot{\varepsilon}) + \frac{1}{\sigma_0}.$$

La figure 1 montre que cette relation est bien vérifiée par l'expérience, et indique les valeurs numériques des constantes qui y interviennent.

Allongement du palier. — Considérons la croissance d'une bande de Piobert-Lüders à travers la section de l'éprouvette. Pour une augmentation infinitésimale de la longueur de la bande, on peut évaluer d'une part le travail des contraintes extérieures qui favorise la croissance et, d'autre part, la variation d'énergie quasi superficielle qui s'y oppose et qui est due à l'augmentation de l'aire de la couche de passage, où s'empilent des dislocations, entre la bande et la zone non déformée. En écrivant que ces deux incréments sont égaux, on obtient la valeur de la longueur critique d'une bande de Piobert-Lüders :

$$l_c = \text{Cte}\,\frac{n}{(\sigma - \sigma_1)}, \tag{4}$$

expression dans laquelle σ représente la contrainte appliquée, σ_1 une constante et n le nombre de boucles de dislocation émises par chaque source active produisant des empilements.

Pour un type d'éprouvette donné, on peut admettre que ce sont des facteurs géométriques qui commandent la longueur à partir de laquelle la croissance d'une bande de Piobert-Lüders se poursuit toute seule, c'est-à-dire la longueur critique l_c; celle-ci, donc aussi le rapport $n/(\sigma - \sigma_1)$, serait ainsi indépendante de la vitesse et de la température. Or n est proportionnel à l'allongement dans les bandes de Piobert-Lüders, qui est peu différent de l'allongement moyen de l'éprouvette à la fin du palier. D'après la relation (4), pour un même métal et des vitesses et températures variées, l'allongement à la fin du palier, ε_p, doit donc être proportionnel à la limite élastique inférieure. Ce résultat est bien vérifié par l'expérience, comme le montre la figure 2.

Rupture fragile. — L'étude de la *bimodalité* qui se manifeste à basse température dans les éprouvettes lisses et les éprouvettes entaillées [4] et l'observation des ondes sonores prenant naissance dans le métal au cours d'un essai de traction [5] permettent de conclure que dans nos essais, même pour les modes de ruptures les plus fragiles, la rupture est toujours précédée par la formation de bandes de Piobert-Lüders. D'autre part, nous avons déterminé les chaleurs d'activation apparentes pour les limites élastiques supérieure et inférieure, l'allongement du palier et la température de transition de ductilité. Elles varient à peu près proportionnellement à la température absolue. A une température donnée, les chaleurs d'activation apparentes relatives à la température de transition de ductilité et à l'allongement du palier diffèrent peu. Elles sont plus faibles que celles relatives aux limites élastiques. Ces résultats donnent à penser que la rupture fragile est commandée par un mécanisme lié plus directement

à l'allongement du palier qu'aux valeurs des contraintes. S'il en est ainsi, l'allongement à la fin du palier, quelles que soient les conditions de l'essai (vitesse et température) ne peut dépasser une valeur critique ε_c, correspondant aux conditions de rupture. C'est bien ce qu'on observe expérimentalement, ε_c étant de l'ordre de 10 %.

La distribution statistique des allongements de palier, gaussienne à 20° C d'après nos observations, doit être tronquée à basse température par la valeur critique ε_c. Comme l'allongement dans les premières bandes de Piobert-Lüders est sensiblement le même que l'allongement d'ensemble du palier (lorsque celui-ci peut se produire), ou bien la valeur ε_c est atteinte dès les premières bandes (rupture après déformation d'ensemble négligeable), ou bien on atteint à peu près la fin du palier. Effectivement, nous avons observé une bimodalité très marquée des allongements de rupture, qui à certaines températures sont, ou bien très faibles, ou bien groupés autour de valeurs notables ([4]).

Le rôle déterminant de l'allongement critique ε_c pour l'apparition de la rupture peut s'expliquer de deux façons :

— Si l'amorçage de la rupture apparaît dans la couche de passage entre bande de Lüders et matrice non déformée, il se peut que dans cette zone, qui se propage avec une très grande célérité comme une onde de choc, certains grains présentent un temps d'incubation pour l'écoulement plastique tel qu'ils atteignent élastiquement des déformations de l'ordre de 10 %, ce qui est suffisant pour déclencher le clivage;

— Si ce mécanisme ne joue pas, l'amorçage ne peut se faire que dans des zones de forte hétérogénéité des contraintes, à l'échelle du grain, comme il en apparaît sans doute pour des allongements de l'ordre de 10 % ([6]).

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) C. Zener et J. Hollomon, *Met. Techn.*, décembre 1944, p. 44.

([2]) A. Cottrell et B. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, **62** A, 1949, p. 49.

([3]) J. Fisher, *Trans. A. S. M.*, **47**, 1955, p. 451.

([4]) J. B. Lean et J. Plateau, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p.

([5]) J. B. Lean, J. Plateau, C. Bachet et C. Crussard, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p, 2845.

([6]) C. Crussard, J. Plateau, et Y. Morillon, *Colloque I. U. T. A. M.*, Madrid, 1955, p. 117.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le durcissement structural des alliages aluminium-nickel.* Note de MM. **Henry Martinod** et **Jean Calvet**, transmise par M. Maurice Roy.

L'étude par la dureté de l'évolution des alliages binaires Al-Ni trempés puis maintenus longtemps en condition isotherme montre qu'il s'agit d'un phénomène particulièrement lent et qui conserve le même aspect général dans un grand intervalle de température. Parmi les additions supplémentaires essayées le fer a, déjà à faible dose, une action inhibitrice très importante.

Aucune publication n'ayant été faite sur le durcissement des alliages aluminium-nickel il a semblé utile de combler cette lacune.

On a d'abord étudié le durcissement d'une série étendue de tôles d'alliages binaires contenant 0,005, 0,01, 0,025, 0,0375, 0,05, 0,075, 0,10, 0,20, 0,50 et 1 % Ni. La figure 1 montre le réseau des courbes donnant l'augmentation de la dureté Brinell en fonction de la durée de revenu isotherme pour l'alliage à 0,0375 % Ni trempé rapidement dans l'eau à 25° à partir de 635° (la teneur choisie correspond à la saturation en nickel à 635°). Le durcissement maximum est à peu près le même à 175°, 200 et 225°. Il est inaccessible à l'expérience à 150° et au-dessous, et on ne peut déceler le moindre accroissement de la dureté dans des essais prolongés 20 000 h à 50° et 30 000 h à 25°. Le ramollissement, encore lent à 225°, est à peine de 10 % après 26 000 h à 200°.

La précipitation se développe sous forme visible avec une lenteur extrême; ainsi à 300° elle ne devient décelable au microscope électronique qu'après 30 jours environ et les précipités sont encore très petits après 404 jours.

Par comparaison avec les alliages binaires d'aluminium à durcissement important on peut faire deux remarques :

1° Dans le cas actuel les courbes sont particulièrement simples puisqu'aucune ne présente d'anomalie sauf, peut-être, une amorce d'inflexion à 150°; de plus on passe d'une courbe à la suivante par une transition continue. On peut donc penser que l'ensemble traduit l'influence de la température sur l'évolution d'un phénomène sans complexité excessive et qui demeure sensiblement le même dans tout l'intervalle de température où il se produit.

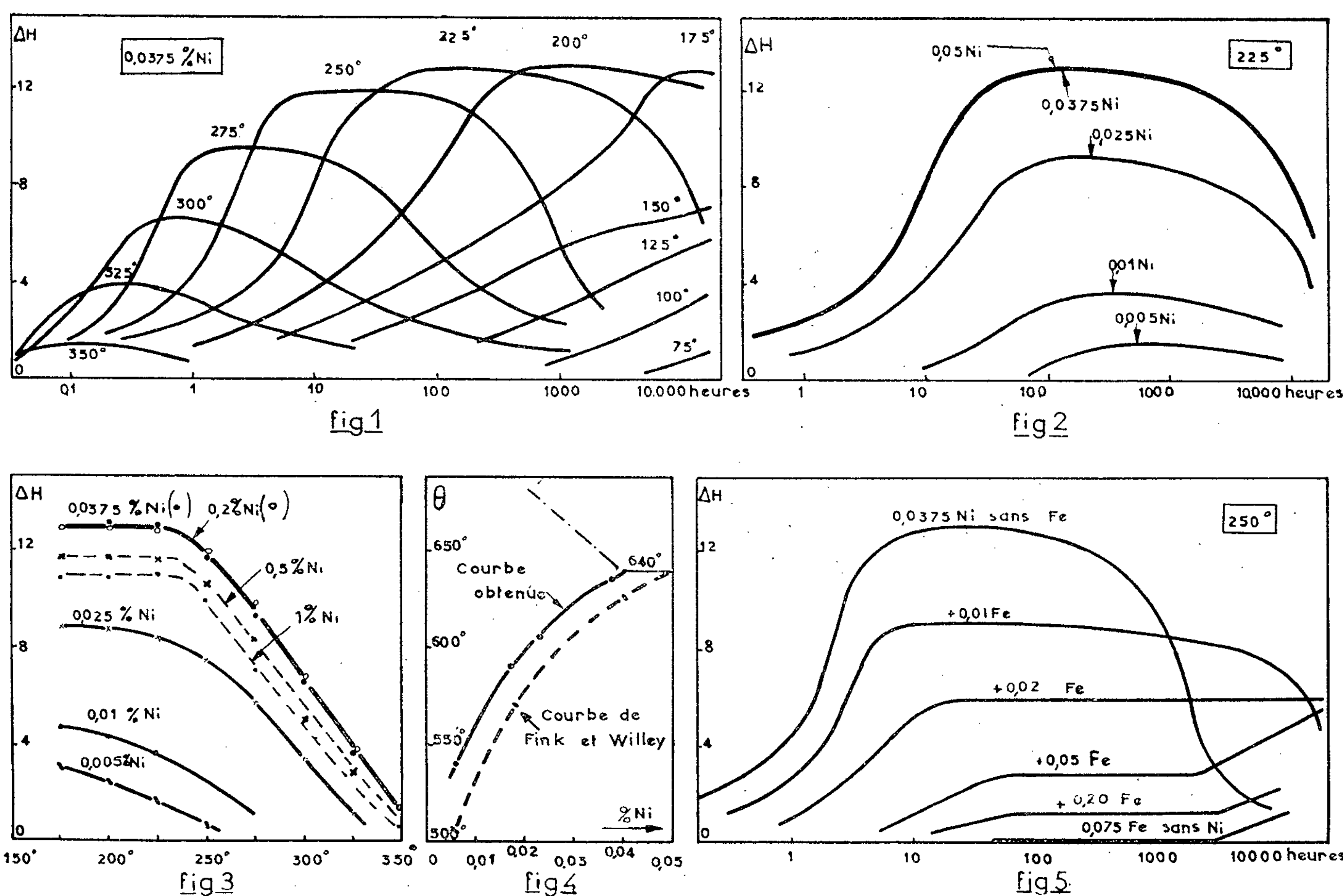
2° Dans les alliages Al—Ni les changements dans la dureté s'établissent lentement. Ainsi pour obtenir le durcissement maximum, puis pour que le ramollissement atteigne la moitié de sa grandeur finale il faut environ :

	A 225°.	A 250°.
Dans l'alliage à 6 % Cu trempé à 540°	4 h et 55 h	1 h 30 mn et 20 h
» » à 1,8 % $SiMg_2$ trempé à 590°	25 mn et 6 h	6 mn et 4 h 30 mn
» » à 0,0375 % Ni trempé à 635°	100 h et 15 000 h	12 h et 1 000 h

L'alliage à 0,375 % Ni trempé à l'eau à partir de 635° a les caractéristiques suivantes :

	Dureté Brinell.	Limite élastique (kg/mm²).	Charge de rupture (kg/mm²).	Allongement (%).
Après trempe	16,9	1,5	5,5	37
Au maximum des propriétés à 200° (28 jours)	29,9	5,5	8,9	19
Après un an à 200°	29,3	5,3	8,6	20

Les conditions de trempe, dans l'eau, dans l'huile, ou par simple refroidissement à l'air libre, n'ont pas d'influence sensible; dans le dernier cas on a tout au plus un léger retard au début du durcissement.



L'augmentation de la teneur en nickel entre 0,05 et 0,2 % n'a pratiquement aucun effet; par contre, pour 0,5 et 1 %, si l'allure générale des courbes se conserve, le durcissement devient un peu plus faible et un peu moins stable. Au-dessous de 0,0375 % la vitesse et l'intensité du durcissement diminuent avec la teneur (*fig.* 2). De plus, dans les alliages de moins en moins concentrés, le maximum de dureté est atteint à une température de plus en plus basse (*fig.* 3).

Le durcissement diminue rapidement dans les alliages binaires saturés quand la température de trempe est abaissée et il est déjà presque nul pour une trempe à 540°.

De l'ensemble des mesures de durcissement on a déduit une courbe de solubilité à l'état solide (*fig.* 4) un peu différente de celle de Fink et Willey [1].

Parmi toutes les additions supplémentaires essayées le fer a une action très importante. L'effet de cet élément, introduit à dose croissante dans l'alliage à 0,0375 % Ni, sur le durcissement à 250°, est visible dans la figure 5. Les micrographies montrent que le fer agit, dès la moindre trace, par un mécanisme de blocage, en mettant hors de solution du nickel par formation d'une phase ternaire très peu soluble. Cette phase existe déjà en quantité appréciable pour 0,01 % Fe dans l'alliage trempé à 635°. Pour l'essentiel donc une quantité moindre de nickel restant disponible pour le durcissement, celui-ci devient moins rapide et moins important à mesure qu'on ajoute du fer. Mais, de plus, ce dernier agit par sa présence en solution solide à 250° et c'est probablement ce qui conduit à un accroissement de stabilité du durcissement par le nickel devenu plus faible. Le fer agit aussi par sa différence de solubilité entre 635 et 250°, ce qui provoque l'apparition du phénomène peu important et tardif de durcissement par le fer lui-même. Enfin, toujours pour cette même raison qu'ajouter du fer c'est diminuer le nickel actif, la température la plus élevée à laquelle peut se faire le durcissement maximum s'abaisse de 225 à 200°, puis à 175°, pour des titres en fer croissants : on retrouve ici l'effet observé dans la figure 3.

Le fer ne peut bloquer assez de nickel, pour en diminuer la quantité dissoute quand il est en présence d'un gros excès (par exemple 0,5 % Ni, 0,1 % Fe); il n'a plus alors d'action notable sur le durcissement par le nickel et l'on n'observe plus son durcissement propre.

Les autres additions essayées n'ont presque pas d'effet à des teneurs de l'ordre de 0,1 %. Le silicium accélère le durcissement sans changer son intensité, mais diminue sa stabilité. Mn et Mg ne modifient pas la vitesse mais diminuent un peu l'intensité. Cu, Zn, Ti et Zr n'ont pas d'action appréciable. Par contre, 1 % Mg accélère un peu le durcissement par le nickel mais le diminue fortement (de 60 à 70 %).

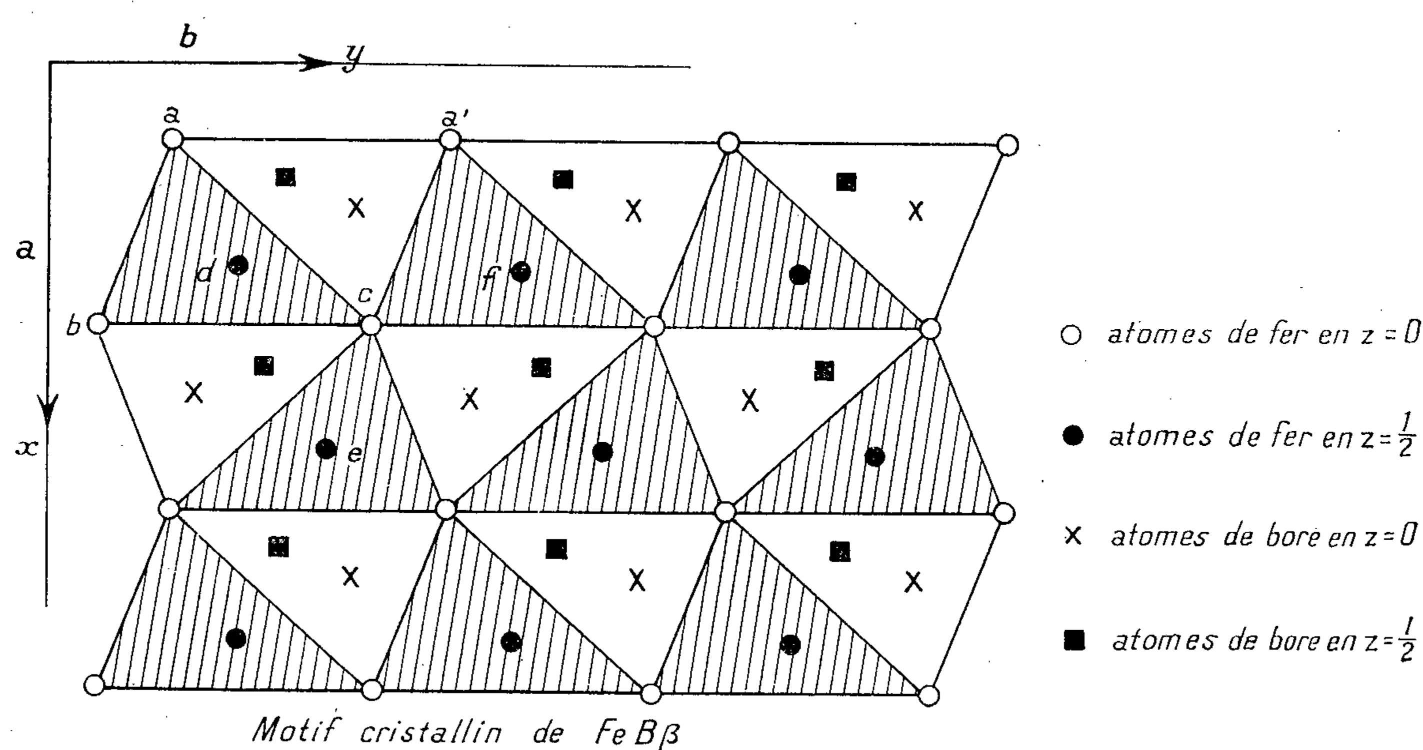
(1) Fink et Willey, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, **111**, 1934, p. 298.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une modification structurale du borure de fer* FeB. Note (*) de M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le borure de fer FeB obtenu par fusion présente une symétrie orthorhombique (1), (2) : c'est un composé ferromagnétique dont le point de Curie se situe à 309° et qui ne présente pas d'écart sensible à la composition stœchiométrique. Préparé par diffusion de bore dans le fer à des tempé-

ratures inférieures à 1000° C, le composé FeB donne un diagramme X sensiblement différent de celui du même corps préparé vers 1200°, alors que le point de Curie reste fixe à 309°.

C'est ainsi qu'un échantillon obtenu à 750° présente un diagramme X qui se déduit de celui décrit par Bjurström et Arnfelt (¹) par la suppression d'un certain nombre de raies et l'apparition d'une raie nouvelle qu'on ne peut affecter d'indices de Miller entiers (³) : nous désignerons cette forme par α, la forme β étant obtenue à haute température. Les préparations conduites entre 750 et 1200° donnent un mélange des deux formes α et β.



Motif cristallin de FeBβ

La forme α se transforme irréversiblement en la forme β sous l'effet d'un chauffage prolongé au-delà de 750° : la transformation se fait très vite au-delà de 1000°. Un excès de bore favorise la formation de la forme α et ralentit considérablement le passage de α à β.

L'irréversibilité de la transformation, la stabilité du point de Curie nous ont permis d'éliminer la possibilité d'une surstructure et nous ont conduit à l'interprétation suivante :

Le motif cristallin de FeB (voir *fig.*) est constitué d'atomes de fer disposés aux sommets de prismes trigonaux. Ces prismes s'empilent suivant la direction de l'axe c, formant ainsi des « canaux » de section triangulaire dans lesquels alternativement prennent place soit des alignements d'atomes de fer à raison de 1 atome de fer par prisme, soit des chaînes de bore à raison de 2 atomes de bore par prisme trigonal.

Pour tenir compte des variations d'intensité de raies de diffraction entre les formes α et β, on doit admettre un arrangement différent des atomes de fer, car ces atomes interviennent pratiquement seuls dans la diffraction. Cependant, les propriétés communes aux deux formes : même point de Curie, égalité de nombreuses distances réticulaires, le caractère continu

de la transformation laissent penser que le passage de la forme α à la forme β se fait par un mécanisme progressif qui ne perturbe pas les distances fer-fer et même fer-bore. La finesse des raies de diffraction montre dans les deux formes une organisation cristalline à grande distance vis-à-vis des dimensions de la maille élémentaire.

On peut remarquer que les atomes de bore (voir *fig.*) occupent des prismes trigonaux (projection *aa'c*) à raison de 2 atomes de bore par prisme. Des prismes absolument identiques (projection *abc*) contiennent des atomes de fer à raison de 1 atome de fer par prisme. Cette organisation laisse une possibilité d'échange de position entre 1 atome de fer et 2 atomes de bore voisins sans modification des distances interatomiques fer-fer.

L'existence d'un centre de symétrie fait qu'il n'existe qu'une sorte d'atome de fer dans le motif cristallin, n'importe quel atome de fer occupe une position semblable par rapport aux 6 atomes de fer qui l'entourent pour former un prisme trigonal. Il en résulte qu'on peut étendre cette possibilité d'échange de 2 atomes de bore à 1 atome de fer quelconque.

Si l'on tient compte de la tendance des atomes de bore à former des chaînes ([3]), ([4]), on pourrait admettre que cette tendance est contrariée dans la forme α et se satisfait progressivement au cours du passage $\alpha \rightarrow \beta$. Autrement dit, la forme α serait le résultat d'imperfections cristallines dans lesquelles les chaînes d'atomes de bore au lieu de se développer longuement seraient interrompues et remplacées dans un « canal » par des atomes de fer alignés, et réciproquement. Les chaînes bore-bore qui succèdent aux empilements d'atomes de fer seraient de dimensions très réduites dans la forme α. A la faveur d'une augmentation de l'énergie d'agitation thermique et sous l'effet de la tendance des atomes de bore à s'organiser en chaînes il y aurait diminution progressive du nombre de défauts d'empilement, ce qui reviendrait à un allongement progressif des chaînes de bore.

Ce mécanisme expliquerait le fait que la forme α est une forme transitoire qui évolue d'autant plus rapidement qu'elle est portée à plus haute température. Le passage $\alpha \rightarrow \beta$ est irréversible par le fait que la forme α est dans un état d'énergie moindre. Cette hypothèse interprète les faits structuraux et la stabilité du point de Curie.

Ce type d'évolution cristalline assez rare, se retrouve avec les mêmes caractères dans MnB qui est isotype de FeB ([3]).

(*) Séance du 27 octobre 1958.

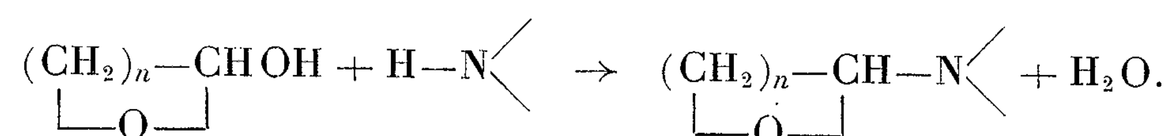
([1]) Bjurström et Arnfelt, *Z. Phys. Chem.*, B 4-4, 1929, p. 69.
([2]) Hendricks et Kosting, *Z. Krist.*, 74, 1930, p. 511.
([3]) R. Fruchart, *Thèse*, Lille, 1958.
([4]) Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 209-227.

(Laboratoire de Chimie V, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les possibilités d'une méthode de préparation d'α-amino-époxydes.* Note (*) de M. **Charles Glacet** et Mme **Francine Blanchard-Bielli**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation d'un α-aminoépoxyde par réaction entre une amine et un hémi-acétal est d'autant plus facile que l'amine est plus basique et que la fonction amine est moins encombrée.

L'une des méthodes de préparation des α-aminoépoxydes repose sur l'élimination d'eau entre un hémiacétal et une amine non tertiaire ou l'ammoniac :



Cette méthode est assez générale; elle a permis obtenir une quinzaine d'aminoépoxydes dans des conditions satisfaisantes. Nous nous proposons ici d'en préciser les limites d'application en examinant les résultats obtenus par réaction entre un même hémiacétal, l'α-hydroxytétrahydropyranne, et des amines de types divers.

Pour rendre compte de la facilité de la réaction on peut utiliser le rendement optimum en aminoépoxyde. En général ce rendement est d'autant plus élevé que la réaction est plus rapide; en effet la formation d'aminoépoxyde est concurrencée par la résinification de l'hémiacétal, ce qui diminue le rendement en aminoépoxyde lorsque celui-ci se forme lentement.

On peut aussi déterminer approximativement la durée de la réaction en mesurant le temps pendant lequel le milieu réactionnel libère de l'eau.

Nous rappelons que le mode opératoire consiste simplement à mélanger les réactants, en refroidissant pour éviter une élévation de température parfois importante. On sature ensuite l'eau de réaction par addition de carbonate de potassium sec.

Lorsque la réaction n'est pas exagérément lente, on constate que le desséchant s'humecte d'abord rapidement, puis, dans un deuxième temps beaucoup plus long, il n'absorbe l'eau que très lentement; si l'on distille à la fin de la première phase, le rendement en aminoépoxyde n'est que très légèrement inférieur au rendement optimum. Le temps pendant lequel le carbonate de potassium passe rapidement en solution aqueuse mesure donc pratiquement la durée de la réaction.

La détermination de ce temps de réaction est facilitée par la démixtion du mélange en trois couches; la phase intermédiaire *n'apparaît qu'en fin de réaction*, elle ne représente qu'une très faible partie du système.

Nous avons déja signalé [(1), p. 576] que la basicité de l'amine favorise la

réaction; par exemple, l'amylamine ou la butylamine réagissent bien plus énergiquement que l'aniline ou la propargylamine.

La comparaison des temps de réaction entre la cyclohexylamine ou l'aniline et l'α-hydroxytétrahydropyranne met une fois de plus en évidence l'influence favorable de la basicité de l'amine. Ces deux amines ont à peu près même encombrement stérique, mais la cyclohexylamine [K_B 55.10^{-5} (2)] (10) est bien plus basique que l'aniline. En condensant à 20° des quantités équimoléculaires d'hémiacétal et d'amine, nous avons obtenu l'aminoépoxyde avec un rendement de 89 % à partir de la cyclohexylamine, de 40 à 60 % en utilisant l'aniline; la réaction de la cyclohexylamine dure 1,45 h, celle de l'aniline, plus de 15 jours.

Nous avons maintenant acquis la certitude que cette réaction est sensible à l'empêchement stérique.

Dans une communication privée, M. le Professeur Riobé nous a fait part d'un insuccès dans une tentative de condensation de la diisopropylamine et de l'α-hydroxytétrahydropyranne; nous n'avons pas été plus heureux. D'autre part, il était apparu (3) que la méthylaniline [K_B 8,9.10^{-10} (2)], pourtant légèrement plus basique que l'aniline [K_B 4,80.10^{-10} (2)], réagit plus difficilement sur l'hémiacétal.

L'influence du facteur stérique est nettement mise en évidence en opposant à l'α-hydroxytétrahydropyranne l'amylamine, l'isopropylamine, l'éthylisopropylamine, la diisopropylamine. Ces quatre amines présentent des basicités légèrement croissantes, mais leur encombrement stérique augmente progressivement; nous constatons que la réaction est de plus en plus difficile.

Amine.	K_B.	Durée de la réaction à 20° (h).	Rendement en aminoépoxyde (%).
$nC_5H_{11}NH_2$	55.10^{-5} (2)	0,30	98-100
$(CH_3)_2CH-NH_2$	53.10^{-5} (4)	6,30	84
$(CH_3)_2CH$\\NH / H_5C_2/	135.10^{-5}	Non mesurable	15 % après 4 jours à 23°
$[(CH_3)_2CH]_2NH$	141.10^{-5} (2)	»	0

La préparation des α-aminoépoxydes par substitution d'un hémiacétal est donc d'autant plus facile que l'amine est plus basique et que la fonction amine est moins encombrée.

α-cyclohexylaminotétrahydropyranne. — $C_{11}H_{21}NO$: $É_{10,5}$ 124°,5; n_D^{18} 1,4850; d_4^{18} 0,972; F 6,5-7°; R. M. 54,05 (calculé 53,84). N % trouvé par acidimétrie 7,65, calculé, 7,64. L'hydrolyse fournit l'ω-hydroxypentanal, isolé à l'état de dinitro-2.4 phénylhydrazone (85 %), et la cyclohexylamine.

Le picrate de cyclohexylamine (86 % du benzène), identique à un échantillon authentique, fond à 151°; Breuer et Schnitzer (5) indiquent 157-158°.

Cyclohexylamino-5 pentanol-1. — $C_{11}H_{23}NO$. Obtenu (94 %) par hydrogénation sur nickel Raney de l'aminoépoxyde précédent en solution alcoolique N/3 en potasse. $É_{13}$ 164-165°, F 77°,6-77°,7 (du cyclohexane). N. L. Drake [6] signale F 79-80°,5. N % trouvé 7,53 pour 7,56 calculé.

Cyclohexyl-1 pipéridine. — $C_{11}H_{22}N$. Elle a été obtenue (transformé 80 %, Rdt 67 %) par déshydratation en phase liquide et sur alumine de l'ω-cyclohexylamino pentanol-1, ainsi que par condensation du dibromo-1.5 pentane et de la cyclohexylamine (Rdt 98 %). $É_{12}$ 105°; $n_D^{15,5}$ 1,4872, $d_4^{15,5}$ 0,9135; R. M. 52,54 (calculé 52,70). N % 8,35 (calculé 8,37). Picrate F 131°,5. Cette pipéridine a été préparée par de nombreux auteurs; seuls J. Bunnett et J. Marks [7] en indiquent l'indice et la densité qui diffèrent des valeurs que nous observons.

α-isopropylaminotétrahydropyranne. — $C_8H_{17}NO$: $É_{11}$ 61°; n_D^{17} 1,4462, d_4^{17} 0,901; R. M. 42,40 (calculé 42,20). N % 9,75 (calculé 9,79). L'hydrolyse le scinde en ω-hydroxypentanal et isopropylamine. L'hydrogénation sur nickel Raney le transforme en isopropylamino-5 pentanol-1 avec un rendement de 87 %.

Éthylisopropylamine. — $C_5H_{13}N$. Cette amine préparée par plusieurs auteurs reste mal connue; É 76° [8], É 67-70° [9]. Nous l'avons obtenue en hydrogénant sur nickel Raney, à 25° et sous pression atmosphérique, une solution d'éthanal monomère et d'un léger excès d'isopropylamine dans un volume d'eau. On salifie les bases, élimine les produits non azotés par distillation jusqu'à l'eau, puis extraction à l'éther. On reprend par un excès de potasse, distille grossièrement l'azéotrope qui est séché par reflux sur potasse. Isopropylamine transformée 70 %, Rdt 90 %.

$É_{764}$ 71°,1-71°,4, n_D^{20} 1,3908, d_4^{20} 0,710; R. M. 29,15 (calculé 28,90), N % trouvé 16,06 (calculé 16,07).

Le pK_H de cette base n'est supérieur que de 0,05 à celui de la diéthylamine [2], d'où pK_H 11,03 et pK_B 2,87 à 25°.

Oxalate acide de l'éthylisopropylamine. — $C_7H_{15}NO_4$: précipite quantitativement de l'alcool absolu. F 177°. Le dosage d'azote, effectué par l'acide perchlorique en solution acétique, donne la valeur théorique 7,91 %.

α-éthylisopropylaminotétrahydropyranne. — $C_{10}H_{21}NO$: $É_{13}$ 77°-78°, n_D^{24} 1,4470, d_4^{24} 0,892; R. M. 51,31 (calculé 51,76). N % 8,10 (calculé 8,18). L'hydrolyse acide conduit à l'ω-hydroxypentanal et à l'éthylisopropylamine.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) CH. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 575-586.

(2) N. F. HALL et M. R. SPRINKLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3473.

(3) CH. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 307.

(4) G. BREDIG, *Z. Phys. Chem.*, 13, 1894, p. 295.

(5) *Monats. Chem.*, 68, 1936, p. 301.

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 455.

(7) J. Bunnett et J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1587.
(8) Schuftau, *Ber. d. chem. Ges.*, 27 B, 1894, p. 1009.
(9) Eli Lilly. et Cie, brevet anglais, no 602.332, 25 mai 1948.
(10) Les valeurs des K_B correspondent à une température de 25°.

(*Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridines à fonction acétylénique*. Note de M. Marcel Miocque, transmise par M. Marcel Delépine.

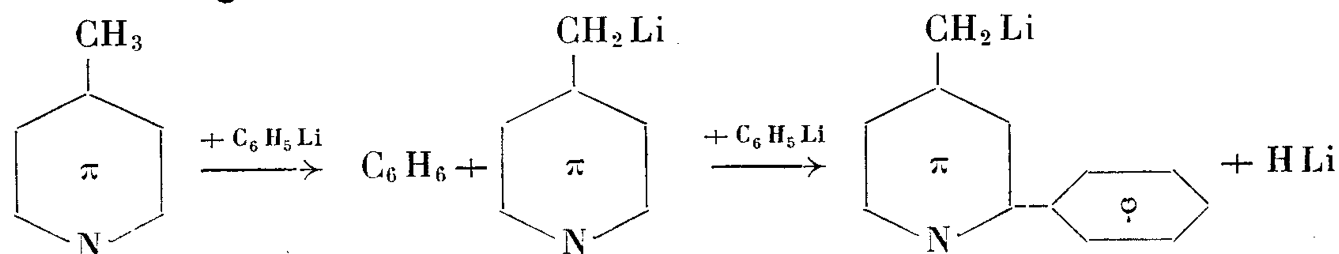
Le 4-picolyllithium préparé à l'aide du méthyllithium réagit normalement avec les halogénures d'alcynes, conduisant à des pyridines à chaîne acétylénique vraie en position 4. Quelques propriétés de ces composés nouveaux ont été étudiées : hydrogénation, hydratation de la triple liaison, et réaction de Mannich.

Alors que les bases pyridiques à chaîne latérale éthylénique sont communément décrites dans la bibliographie, on ne connaissait jusqu'à présent qu'un très petit nombre de pyridines à fonction acétylénique; elles avaient été isolées à l'occasion de diverses synthèses, et leur préparation ne faisait l'objet de nul travail systématique. Avec J. A. Gautier et I. Marszak, j'ai récemment montré (1) comment l'utilisation du picolyllithium était de nature à conduire, selon une méthode régulière et générale aux (2-pyridyl)-alcynes; ceux-ci prennent naissance avec des rendements satisfaisants, en opposant ce réactif aux halogénures acétyléniques.

La présente Note rend compte de la généralisation de ces acquisitions aux autres possibilités de substitution, et notamment aux dérivés en position 4.

Comme précédemment (1), le point de départ de ces synthèses réside dans les halogénures acétyléniques de formule $X—(CH_2)_n—C\equiv CH$, dont les termes $n = 1, 3, 4, 9$ sont les plus aisément accessibles (2), (3), (4), et qu'on met à réagir avec le 4-picolyllithium.

Par rapport au travail précédent sur la série des (2-pyridyl)-alcynes, on observe ici deux différences essentielles : tandis que la préparation du 2-picolyllithium ne présente pas de difficulté, on sait, depuis Ziegler et Zeiser (5) que l'action du phényllithium sur la 4-picoline conduit, auprès du 4-picolyllitium attendu, à des produits de substitution sur le carbone 2- du noyau pyridique :



De fait, le premier essai d'alcynylation de la 4-picoline, tenté par Troyanowsky (6) avec le bromure de propargyle et le 4-picolyllithium, conduisit

cet auteur à un mélange de (4-pyridyl) 4-butyne-1 et de (phényl-2 pyridyl-4) 4-butyne-1, inséparables par distillation. Plus récemment, toutefois, Osuch et Levine [7] ont proposé une technique plus recommandable pour la préparation du 4-picolyllithium : elle consiste à utiliser le méthyllithium qui assure une lithiation normale du méthyle picolique, sans substitution parasite en position 2. Retenant ce protocole, j'ai préparé le méthyllithium par action de l'iodure de méthyle sur le lithium dans l'éther anhydre, et lui ai ensuite ajouté la 4-picoline, et finalement l'halogénure acétylénique. Après destruction des composés lithiques par l'eau, extraction, et fractionnement, j'ai obtenu les (4-pyridyl)-alcynes correspondants, soit

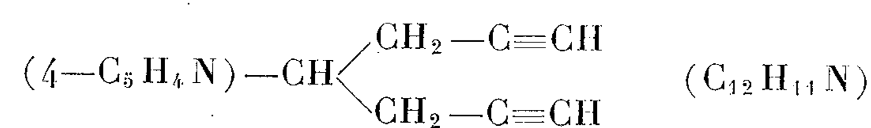
—$(4\text{-}C_5H_4N)$—$(CH_2)_2$—C≡CH. — (C_9H_9N) (Rdt 20 %) $É_{14}$ 114-115°; F 40°,5;

—$(4\text{-}C_5H_4N)$—$(CH_2)_4$—C≡CH. — $(C_{11}H_{13}N)$ (Rdt 45 %) $É_{14}$ 132-133°;

—$(4\text{-}C_5H_4N)$—$(CH_2)_5$—C≡CH. — $(C_{12}H_{15}N)$ (Rdt 42 %) $É_{16}$ 156-157°;

—$(4\text{-}C_5H_4N)$—$(CH_2)_{10}$—C≡CH. — $(C_{17}H_{25}N)$ (Rdt 52 %) $É_1$ 176-177°; F 37°.

La deuxième différence entre les séries 2- et 4-pyridiques est due à la réactivité plus grande de la 4-picoline : on observe fréquemment la formation de produits dans lesquels deux hydrogènes du groupement méthyle sont substitués [8]. J'ai pu isoler, pour ma part, un produit de double substitution, le (4-pyridyl) 4-heptadiyne-1.7 :



caractérisé par l'analyse de son picrate et de son iodométhylate.

Enfin, ainsi qu'il avait été fait en série 2-pyridique, j'ai vérifié que la réactivité de la triple liaison se manifestait normalement, en mettant en évidence trois propriétés des pyridylalcynes :

1° Leur hydrogénation (Ni de Raney, température et pression normales) qui conduit aux bases saturées déjà connues.

2° L'hydratation de la triple liaison par les sels mercuriques, qui conduit aux cétones correspondantes (Rdt, environ 60 %) :

—$(4—C_5H_4N)$—$(CH_2)_2$—CO—CH_3. —$(C_9H_{11}ON)$: $É_{14}$ 143-144°;

—$(4—C_5H_4N)$—$(CH_2)_5$—CO—CH_3. —$(C_{12}H_{17}ON)$: $É_{1,9}$ 151°;

—$(4—C_5H_4N)$—$(CH_2)_{10}$—CO—CH_3. —$(C_{17}H_{27}ON)$: F 31°.

3° L'aminométhylation par la diméthylamine et le trioxyméthylène, qui donne accès grâce à une réaction de Mannich à des diamines tertiaires dissymétriques (Rdts voisins de 55 %) :

—$(4—C_5H_4N)$—$(CH_2)_2$—C≡C—CH_2—$N(CH_3)_2$. —$(C_{12}H_{16}N_2)$: $É_{14}$ 162;

—$(4—C_5H_4N)$—$(CH_2)_5$—C≡C—CH_2—$N(CH_3)_2$. —$(C_{15}H_{22}N_2)$: $É_{1,5}$ 166°;

$-(4-C_5H_4N)-(CH_2)_{10}-C\equiv C-CH_2-N(CH_3)_2.-(C_{20}H_{32}N_2)$: $É_{1,6}$ 213-214°.

En ce qui concerne les pyridylalcynes substitués en position 3, on ne pouvait s'attendre à une obtention régulière suivant le même processus, eu égard à la faible réactivité bien connue du méthyle de la 3-picoline. Pourtant des travaux récents décrivent l'alcoylation de la 3-picoline (9,10) grâce à l'action d'amidures alcalins au sein de l'ammoniac liquide. Dès à présent, en utilisant ce procédé, j'ai obtenu certains résultats et je me propose de rendre compte ultérieurement du développement de ce nouveau travail.

(1) J. A. Gautier, I. Marszak et M. Miocque, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 415.
(2) A. L. Henne et K. W. Greenlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 484.
(3) M. S. Newman et J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1292.
(4) I. Marszak et J. P. Guermont, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 141.
(5) K. Ziegler et H. Zeiser, *Ber. Deuts. Chem. Gesell.*, 63, 1930, p. 1847; *Liebig's Ann.*, 485, 1931, p. 174.
(6) C. Troyanowsky, *Thèse Ing. Doct.*, Paris, 1954; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 420.
(7) C. Osuch et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1723.
(8) C. Barkovsky, *Thèse Ing. Doct.*, Paris, 1945, p. 13,
(9) J. P. Wibaut et C. Hoogzand, *Chem. Week.*, 52, 1956, p. 357.
(10) E. Hardegger et E. Nikles, *Helv. Chim. Acta.*, 39, 1956, p. 505.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie organique.*)

GÉOLOGIE. — *Essai de classification du Quaternaire continental de la plaine du Tafilalt (Sud-Est Marocain).* Note de M. **Jean Margat**, présentée par M. Paul Fallot.

Les six niveaux quaternaires généralement reconnus au Maroc sont représentés dans la plaine du Tafilalt. Les caractères essentiels de ces dépôts de types variés et de l'évolution quaternaire dans cette région endoréique pré-saharienne sont précisés.

L'avancement des études géologiques effectuées depuis 10 ans dans la plaine du Tafilalt à l'appui de recherches hydrogéologiques qui ont comporté de nombreux sondages et abouti à dresser une carte géologique au 1/50 000e de l'ensemble de cette plaine (1), paraît suffisant pour tenter une synthèse stratigraphique du Quaternaire de cette région.

La plaine du Tafilalt disposée à l'extrémité orientale de la chaîne anti-atlasique à la faveur de l'ensellement axial de cette chaîne est établie sur un domaine synclinorial surtout carbonifère et schisteux. Elle est formée par la conjonction des vallées du Ziz et du Rheris dont les alluvions sont mêlées bien que ces deux oueds n'y confluent pas actuellement (2).

D'une altitude moyenne de 800 m, elle s'étend sur plus de 1000 km^2,

mais sa continuité est rompue par de nombreux reliefs appalachiens ayant compliqué la distribution des dépôts quaternaires.

Ces derniers sont de types très divers du double point de vue morphologique et lithologique. Ils comprennent :

1° des dépôts fluviatiles, meubles ou consolidés (alluvions sablo-graveleuses, limons, conglomérats) formant des nappes d'épandage ou des cônes très plats et très étalés, plutôt que de véritables terrasses;

2° des dépôts lacustres (calcaires et marnes, souvent gréseux);

3° des dépôts dits de *reg*, brèches de pentes plus ou moins consolidées reposant en faible épaisseur sur des glacis d'érosion très aplanis du type *pediment*;

4° des dépôts éoliens (sables dunaires);

5° des dépôts d'évaporation (travertins, encroûtements calcaires, croûtes salines).

Ces formations passent latéralement les unes aux autres et sont parfois interstratifiées, surtout les trois premières. La couverture quaternaire de la plaine, puissante au maximum de 35 m, est constituée pour l'essentiel par les dépôts fluviatiles et lacustres qui forment un appareil complexe de nappes et de cônes de déjection interstratifiés ou superposés, d'âges différents.

L'essai de classification stratigraphique de ces dépôts aboutit à des conclusions conformes aux résultats obtenus en d'autres régions du Maroc et qui ont fait l'objet d'une récente synthèse (3). La nouvelle nomenclature proposée est donc applicable au Quaternaire du Tafilalt.

On indiquera ici les caractères essentiels de chaque niveau en partant des plus anciens.

1. *Moulouyen*. — On attribue à ce niveau le conglomérat du J. Erfoud (4), poudingue à ciment et intercalations gréseux, à éléments fins à moyens, puissant de 3 à 5 m. Son altitude relative est de + 140 m et il est emboîté de 200 m par rapport à la surface de la hamada du Guir, datée plio-villafranchienne. Ces dépôts avaient été datés antérieurement comme du *Villafranchien récent* (4).

2. *Salétien*. — Conglomérat à éléments moyens comportant parfois des blocs de plusieurs mètres cubes, en lambeaux de terrasse toujours étagés au-dessus des dépôts plus récents, peu puissants et d'altitude relative + 15 à 25 m, qui paraissent jalonner du Nord du Tizimi au Sud-Ouest de la plaine un ancien cours du Ziz. A ce même niveau, peuvent s'attribuer des masses glissées et des éboulis à gros blocs sur les pentes des reliefs les plus accusés (J. Erfoud, falaises de la hamada crétacée).

3. *Amirien* (= dépôts de *haute terrasse* ou du *reg ancien*). — Calcaires lacustres, marneux, gréseux ou conglomératiques passant à des conglo-

mérats à ciment calcaro-gréseux. Ils constituent un vaste entablement au Nord de la plaine où ils sont souvent associés à des onyx. Puissants de 20 m au maximum, leur altitude relative, de + 10 à 15 m en amont, décroît vers l'aval de sorte qu'ils sont rapidement recouverts, dès le Tizimi, par les limons soltaniens, tout en demeurant étagés par rapport au Tensiftien. C'est le cas du « conglomérat de Sigilmassa » coiffant une butte enfouie près de Rissani, dans le centre de la plaine. Les témoins de *reg ancien*, toujours consolidés, sont rares et visibles surtout au Nord de la plaine sur le glacis au pied de la hamada crétacée où ils sont étagés par rapport aux regs plus récents, et très démantelés.

4. *Tensiftien* (= dépôts de *moyenne terrasse* ou du *reg moyen*). — Conglomérats et calcaires lacustres étroitement associés, comportant des niveaux graveleux non consolidés, surtout à la base, à éléments en général plus fins que ceux des dépôts amiriens. Ces dépôts sont presque partout recouverts par le *Soltanien* mais leur extension, reconnue par sondages, est très vaste. Leur puissance maximum est de 30 m et leur altitude relative est partout négative. Le *reg moyen*, assez consolidé, est le plus étendu; il forme la surface principale des glacis à la périphérie de la plaine.

5. *Soltanien* (= *Grimaldien*) (= dépôts de *basse terrasse* ou du *reg récent*). — Dépôts toujours meubles, limons, sables et alluvions graveleuses réparties surtout à la base, et au sommet sous forme d'une nappe très mince de graviers. Les limons passent latéralement à des argiles souvent salifères et gypseuses. Ces dépôts sont fréquemment fossilifères (*Unio* et nombreux Gastéropodes fluviatiles ou palustres). Assez puissants (jusqu'à 25 m), les dépôts soltaniens sont les plus étendus; ils sont transgressifs sur le substratum et les regs et remontent dans les vallées affluentes, recouvrant et ravinant les dépôts quaternaires plus anciens, surtout le *Tensiftien*. Le *reg récent*, peu développé, est rarement emboîté dans le *reg moyen* qu'il recouvre le plus souvent. Enfin les principaux massifs dunaires peuvent être datés, soit soltaniens, soit immédiatement post-soltaniens.

6. *Rharbien* à *actuel*. — L'évolution post-soltanienne se caractérise par une érosion tangentielle très étendue des limons soltaniens comportant plusieurs cycles mineurs ayant abouti à l'établissement de glacis emboîtés (deux en général) [5], mais n'ayant entraîné que des dépôts assez localisés. Un encroûtement calcaire travertineux peut s'observer, toujours localement, sur le plus élevé de ces glacis. Les dépôts *rharbiens* individualisables sont rares; ils se séparent mal des limons soltaniens ou de leurs remaniements actuels. Les alluvions graveleuses actuelles remanient généralement le *Soltanien*. Enfin les limons de palmeraie, dépôt historique dû à l'épandage des eaux de crue, recouvrent les limons soltaniens sur une grande surface (près de 200 km^2).

On retrouve ainsi dans cette région typiquement présaharienne les

cycles de creusement-remblaiement régis par les alternances climatiques de pluviaux et d'interpluviaux reconnus généralement au Maroc. Au Tafilalt l'évolution quaternaire est marquée par la décroissance régulière des amplitudes des creusements — la plaine atteint à peu près son altitude actuelle à la fin de l'Amirien — par la prédominance des remblaiements à partir du Tensiftien et l'extension croissante des dépôts alluviaux.

Cette classification est en général applicable à l'ensemble du bassin du Ziz et du Rheris entre la plaine du Tafilalt et le Haut-Atlas.

(1) J. MARGAT, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc* (sous presse).

(2) F. JOLY et J. MARGAT, *Notes Serv. Géol. Maroc*, 11, 1955 et *C. R. S. Soc. Géol. Fr.*, 13, novembre 1954, p. 292-294.

(3) G. CHOUBERT, F. JOLY, M. GIGOUT, J. MARCAIS, J. MARGAT et R. RAYNAL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(4) J. MARGAT, *Notes Serv. Géol. Maroc*, 10, 1954, p. 11-22.

(5) J. MARGAT, *Notes Serv. Géol. Maroc*, 7, 1953, p. 123-133.

GÉOLOGIE. — *Quelques précisions sur les terrains miocènes du Valromey (Jura méridional)*. Note (*) de M. **LOUIS DAVID**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le Valromey est un vaste synclinal de terrains crétacés inférieurs qui s'étend en direction Nord-Sud entre l'anticlinal de la Forêt de Cormaranche à l'Ouest et le double pli anticlinal de la Forêt d'Arvière et du Grand Colombier à l'Est. Sur une coupe transversale, il se présente comme un typique synclinal en auge avec un fond parfaitement plat et des flancs redressés, voire déversés (Forêt d'Arvière). Longitudinalement, l'axe du pli s'abaisse du Nord vers le Sud, entre la région des Abergements (800 m) et la cluse des Hôpiteaux (300 m).

Le fond du synclinal est constitué par les assises néocomiennes et urgoniennes essentiellement calcaires. Celles-ci sont bien souvent masquées par d'importantes formations morainiques d'âge würmien : les affleurements du substratum sont discontinus, ce qui rend malaisés les essais d'analyse stratigraphique ou structurale. Au-dessus des calcaires crétacés subsistent des lambeaux de terrains miocènes transgressifs. Ils sont particulièrement nombreux dans un périmètre circonscrit par Passin, Brénaz, Virieu-le-Petit et Champagne-en-Valromey. Leur étude détaillée apporte quelques précisions sur la transgression tertiaire en ce secteur.

Comme ailleurs dans le Jura (1), la transgression s'est effectuée sur un pays déjà plissé et profondément érodé : elle est localisée dans le val et n'a pas débordé sur les anticlinaux qui l'encadrent. Comme en de nom-

breux secteurs du Bas-Dauphiné, l'érosion quaternaire a déblayé les terrains molassiques tendres et fait réapparaître, dans ses grandes lignes, la topographie anté-miocène. Ainsi les falaises de calcaires urgoniens qui étirent leurs festons entre Songieu et Brénaz, ont été exhumées par l'érosion glaciaire et post-glaciaire. Le Miocène est plaqué aussi bien sur l'Hauterivien du pied de l'abrupt que sur l'Urgonien du plateau supérieur (environs de Passin et de Poisieu).

La surface des calcaires crétacés est criblée de perforations de mollusques lithophages. Les assises de base du Miocène sont représentées par une molasse conglomératique toujours riche en glauconie. Les galets y sont plus ou moins abondants et ne dépassent guère 10 cm de diamètre. Parmi eux, on reconnaît la plupart des roches locales : calcaires jurassiques et crétacés, chailles; en plus des silex et des graviers quartzeux sont fréquents et recouverts d'une patine glauconieuse. Il s'agit du classique « poudingue à galets verts », si commun dans le Miocène du couloir rhodanien. Les assises supérieures sont moins grossières, sous forme de molasses plus ou moins fines et à débris. Les conglomérats se trouvant toujours à la base des couches transgressives, ils sont donc, suivant les reliefs anté-miocènes, à des hauteurs différentes dans la série stratigraphique.

Les fossiles sont nombreux, mais toujours brisés et roulés. A tous les niveaux abondent les Bryozoaires; les Lamellibranches (Pectinidés, Ostréidés) ne sont guère présents que dans les assises conglomératiques. De manière classique on admet un âge burdigalien supérieur pour cette série miocène.

Enfin la dernière orogénèse alpine a entraîné le rejeu des diverses structures : la molasse est localement plissée, par exemple dans le petit repli anticlinal du Molard au Sud-Ouest de Brénaz; elle est chevauchée par le pli-faille de la Forêt d'Arvière. D'ailleurs la base du Miocène est portée à plus de 730 m d'altitude près de Brénaz.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) D. AUBERT, *Mat. Carte géol. Suisse*, nouv. sér., 78e livre, 1943; L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 1, 1951, p. 763-872; A. LEFAVRAIS, G. LIENHARDT, D. MONOMAKHOFF et J. RICOUR, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 7, 1957, p. 1157-1166.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur une relation entre la séismicité et le gradient isostatique en Algérie*. Note (*) de Mlle **ALICE GRANDJEAN** et M. **JEAN LAGRULA**, présentée par M. Pierre Tardi.

Les épicentres des séismes algériens se trouvent dans les régions où le gradient isostatique est élevé, en général dans les zones séparant les aires d'anomalies maxima et minima. On donne une explication de ce fait.

L'un de nous (L.) a effectué en Algérie un réseau gravimétrique assez dense pour permettre un tracé détaillé des lignes isanomales de la pesanteur. On a choisi comme système celui de la carte gravimétrique mondiale (Bureau Gravimétrique International), c'est-à-dire la réduction isostatique suivant le schéma d'Airy avec une profondeur de compensation de 30 km. La carte obtenue, qui ne saurait trouver sa place ici, mais qui sera publiée prochainement, met en évidence des zones positives et des zones négatives liées dans leur ensemble à la structure géologique ([1]). Il était intéressant de rechercher s'il existe une corrélation entre les anomalies isostatiques et la séismicité.

L'un de nous (G.) a réuni dans un travail qui doit paraître prochainement tous les épicentres macroséismiques qu'il a été possible de déterminer depuis l'origine des renseignements jusqu'au 31 décembre 1957 ([2]), ([3]).

Il a été ainsi possible de placer avec une précision moyenne de 10 km environ 164 épicentres sur la carte isostatique. Un examen statistique permet alors d'énoncer la conclusion suivante :

D'une manière générale, les épicentres se trouvent dans des régions de fort gradient isostatique; M[lle] S. Coron était parvenue, pour la France métropolitaine, à une conclusion voisine ([4]) : « jamais un épicentre ne se trouve sur un maximum ou un minimum de la pesanteur... les zones épicentrales se trouvent seulement au voisinage d'une courbe isanomale moyenne ». Cet énoncé est assez proche du nôtre; cependant en Algérie les zones maxima et minima sont, surtout dans les régions à fort gradient, très nettement limitées à de faibles surfaces, de sorte que la probabilité d'y trouver un épicentre est très faible *a priori*; malgré cette particularité, une série de huit épicentres (région de Chréa) est dans une zone maximum et un épicentre au Sud-Est de Biskra est très voisin d'un minimum. Par contre, nous ne trouvons aucun épicentre dans la zone de faible gradient isostatique (en particulier sur la majeure partie des Hauts Plateaux).

Pour nous ([1]), l'isostasie est en général respectée et les zones d'anomalies maxima caractérisent les régions soumises à l'érosion, les zones d'anomalie minima les régions à érosion nulle ou négative (sédimentation). Le maintien de l'équilibre exige un relèvement progressif des premiers par rapport aux seconds. Ces mouvements s'effectueraient d'une manière continue et plastique, sauf aux zones de friction entre compartiments ascendants et subsidents, où les séismes marqueraient les étapes des ruptures de tension. Conformément à ce schéma, nous aurions aimé pouvoir étendre à l'Algérie l'énoncé strict de M[lle] Coron.

L'existence éventuelle de forces tectoniques verticales ne changerait rien à nos conclusions : une zone en voie de soulèvement est soumise à

l'érosion et une zone de subsidence à la sédimentation, même s'il y a déséquilibre; c'est ce qui fixe l'ordre de grandeur des anomalies.

N'y a-t-il pas contradiction entre notre actuelle conclusion et les vues antérieures concernant la séismicité de l'Algérie ? Celle-ci semblait préférer le voisinage des grands axes anticlinaux (2), (3). En fait, les épicentres ne sont jamais très éloignés de ces grands axes. Mais si l'on entre dans le détail et qu'on considère les synclinaux et les anticlinaux secondaires, on ne trouve pas que ces derniers jouent un rôle privilégié.

D'ailleurs les travaux en cours de M. Glangeaud et de ses élèves sur les nappes de charriage montrent que la structure géologique de l'Algérie fait l'objet de discussions. Au point de vue pragmatique, si l'on veut, dans l'avenir, tenir compte de la séismicité pour l'édification des cités, il semble que le critérium gravimétrique doit être préféré au critérium structural, moins net.

Nous disposons de dix épicentres en mer, mais nous ne pouvons les confronter valablement au réseau gravimétrique méditerranéen trop peu dense et trop peu précis. D'ailleurs, ils sont voisins du littoral dans une bande côtière où la forme des profils isostatiques dépend énormément de données mal assurées : la profondeur de compensation et l'épaisseur de la « couche intermédiaire ».

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) J. Lagrula, *Bulletin du Service de la Carte géologique de l'Algérie*, 1951.

(2) J. P. Rothe, *Bulletin du Service de la Carte géologique de l'Algérie*, 1950.

(3) A. Grandjean, *Travaux de l'I. M. P. G. A.*, fasc. 11, 1954.

(4) S. Coron, *Contribution à l'étude du champ gravimétrique en France* (*Thèse*, 1954).

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques aspects morphologiques de la floraison du Châtaignier*. Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

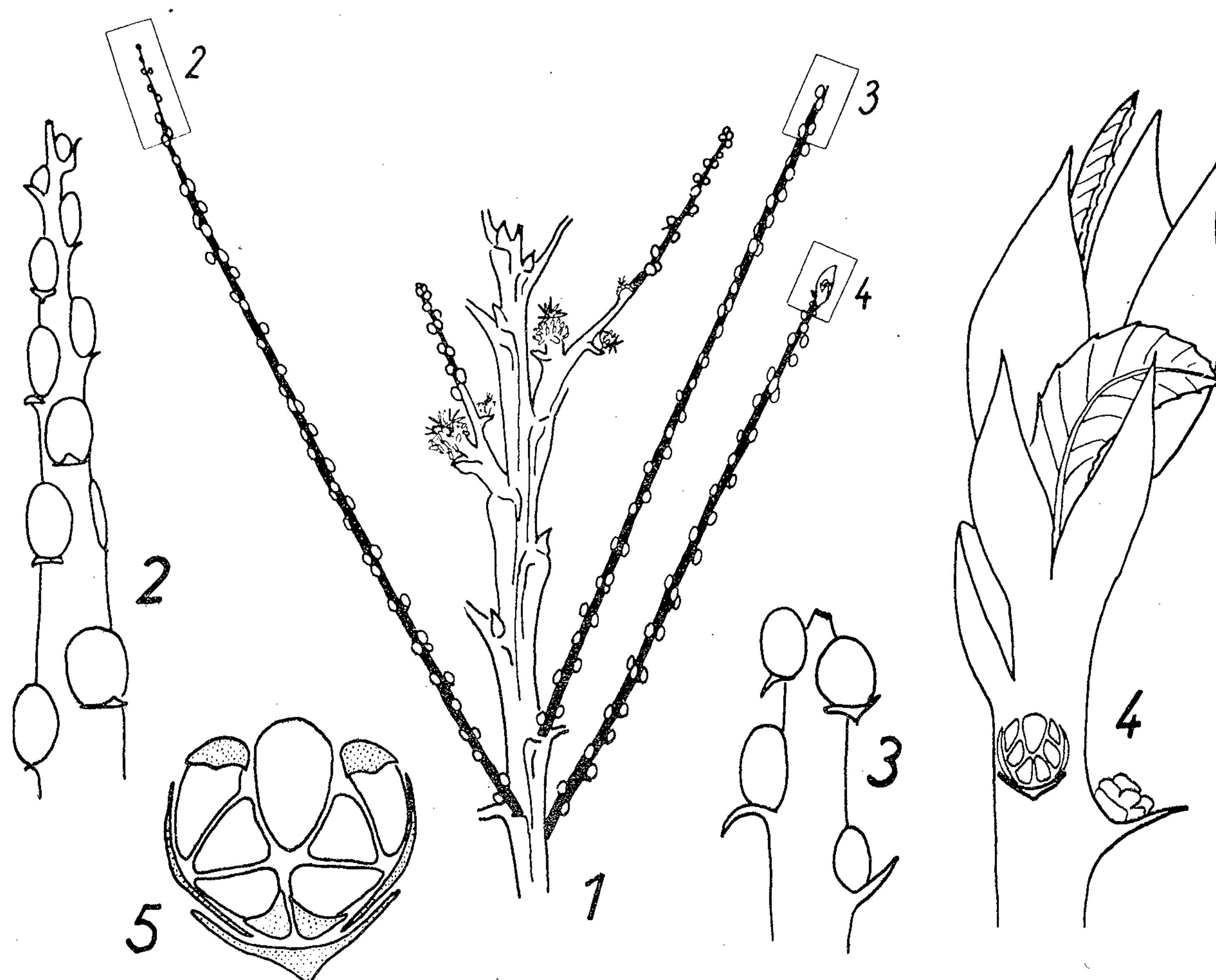
Les inflorescences axillaires du Châtaignier sont des grappes de cymes. Le sommet de ces inflorescences se dessèche et tombe généralement. Avant sa chute, l'apex peut continuer à former une hampe d'inflorescence ou produire un bourgeon de feuilles, résultat d'un fonctionnement végétatif.

Lorsque les Châtaigniers fleurissent au printemps, ils portent des inflorescences en grappe appelées couramment chatons; les uns sont constitués uniquement de fleurs mâles, ce sont les chatons mâles; les autres ont quelques fleurs femelles à leur base et des fleurs mâles au sommet, ce sont les chatons mixtes ou androgynes.

Les arbres très jeunes et les rejets des années précédentes ne fleurissent

pas. *Indépendamment de l'âge, l'exposition de la plante intervient.* En effet, de très vieux arbres situés au milieu d'une fûtaie épaisse ne fleurissent pas, tandis que de très jeunes taillis en bordure de forêt portent des chatons.

Les premières inflorescences produites par un arbre ou un rejet de plusieurs années ne portent que des fleurs mâles, les années suivantes apparaissent quelques inflorescences mixtes.



Vue d'ensemble d'un rameau fleuri de Châtaignier.

1. *Extrémité d'une pousse annuelle* portant des inflorescences mâles, des bourgeons axillaires végétatifs, et des inflorescences mixtes. (× 1/2.) Les hampes ou portions de hampes qui portent des inflorescences mâles sont figurées en noir.

Sommets d'inflorescences mâles.

2. Fonctionnement inflorescentiel total de l'apex au printemps.
3. Mort de l'apex au printemps.
4. Fonctionnement végétatif du méristème terminal.
5. *Détail d'une cyme axillaire mâle.* Les bractées sont figurées en pointillé.

Position et description des deux types d'inflorescence. — *Les inflorescences sont toujours axillaires de feuilles identiques aux feuilles ayant à leur aisselle des bourgeons végétatifs.* Lorsqu'une même pousse annuelle porte les deux types d'inflorescence, les chatons mâles sont à l'aisselle des premières feuilles formées et sont souvent séparées des chatons femelles par un, deux ou trois bourgeons végétatifs (*fig.* 1). Les fleurs mâles fleurissent ainsi avant les fleurs femelles.

Les chatons mâles peuvent être nombreux (certains rameaux en portent de 10 à 15), les chatons mixtes sont rarement plus de trois sur la même pousse.

Les hampes des inflorescences portent des bractées petites, en forme de languettes; à nervures parallèles; à l'aisselle de ces bractées se trouvent des cymes bipares très contractées (glomérules) et plus ou moins ramifiées. Les cymes de fleurs mâles portent en général sept fleurs et quelquefois davantage (*fig.* 5); les cymes de fleurs femelles sont le plus souvent réduites à trois fleurs mais peuvent porter sept fleurs et plus chez certaines variétés (*Castanea japonica*) et sur des rameaux vigoureux.

Les inflorescences mâles peuvent avoir jusqu'à 60 cymes axillaires, tandis que les inflorescences mixtes n'en portent qu'une vingtaine dont seules deux ou trois à la base sont femelles. Dans de rares cas les chatons mixtes peuvent porter jusqu'à huit cymes femelles.

Il y a ainsi une seule fleur femelle pour 500 *à* 1 000 *fleurs mâles.*

Devenir des extrémités inflorescentielles. — Les inflorescences, dont l'ontogénèse a débuté au cours de l'été dans le jeune bourgeon, s'épanouissent au printemps de l'année suivante; la quasi-totalité des cymes axillaires est alors formée.

Seules les inflorescences mixtes semblent produire parfois une fleur terminale.

— L'apex des chatons mâles continue son fonctionnement au cours du mois qui suit l'épanouissement des inflorescences. Il se forme ainsi une hampe de plus en plus mince pouvant porter de 5 à 20 cymes axillaires dont les dernières parviennent rarement à maturité (*fig.* 2). Finalement, l'apex se nécrose.

— Cette mort du méristème terminal peut être plus ou moins précoce et se produire dès l'épanouissement des chatons (*fig.* 3).

— Enfin il m'a été donné d'observer des inflorescences, mâles le plus souvent, dont l'extrémité porte un petit bourgeon pouvant atteindre 7 mm de long (*fig.* 4). Ce bourgeon est constitué de deux ou trois feuilles, d'ébauches et primordiums foliaires; parfois il porte à sa base une ou deux « bractées ». Ses feuilles, encadrées de stipules, ont un pétiole, une nervure principale, un limbe chlorophyllien et à leur aisselle se trouvent des formations gemmaires dont la structure est celle des formations gemmaires végétatives.

Ce bourgeon présente d'indiscutables caractères végétatifs confirmés par la structure de son méristème terminal. L'ontogénèse de ce bourgeon a pu être suivie et c'est bien l'apex inflorescentiel qui le produit et non pas un méristème axillaire. Il est regrettable que ce bourgeon ne poursuive pas son développement ultérieur; les feuilles ne dépassent guère la taille de leurs stipules; la chute du bourgeon se produit rapidement en général au moment de l'épanouissement des fleurs mâles.

Les méristèmes producteurs d'inflorescences sont axillaires de feuilles normales; ils produisent des cymes (inflorescences de second ordre) dès le début de leur fonctionnement; il n'y a donc pas, sur ces méristèmes, passage d'un stade végétatif à un stade inflorescentiel; par contre, il semble possible d'observer un passage du stade inflorescentiel à un stade végétatif.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Morphologie de l'inflorescence de* Rumex obtusifolius *D. C.* Note (*) de Mlle **Yvonne Jacquety**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inflorescence qui termine la tige aérienne est une grappe complexe sans fleur terminale. Les bractées du sommet axillent chacune une cyme contractée. Ce système terminal « grappe de cymes » se retrouve dans les axes d'ordre 2 et d'ordre 3 de la partie moyenne, la plus développée de l'ensemble de la plante qui présente une mésotonie.

La souche verticale du *Rumex obtusifolius* se termine en été par une partie aérienne dressée dont l'axe principal possède les caractères suivants : Ses entre-nœuds sont longs; leur hauteur est variable : elle s'accroît depuis la base et atteint son maximum au troisième ou au quatrième entre-nœud, puis elle décroît jusqu'au sommet. Son calibre, plus faible que celui de la souche, diminue progressivement du bas vers le haut.

Description des formations axillantes. — L'axe principal (*fig.* 1, *ax. p.*) porte des feuilles (*f.*) et des bractées (*br.*). Les feuilles sont, dans le bas, de même forme et de même dimension que celles de la souche, mais de plus en plus petites vers le haut. Les dernières, qu'on peut dire feuilles préflorales (*f. p.*), n'ont point de pétiole et leur limbe est réduit à une petite languette. Les bractées font suite aux feuilles préflorales; elles sont membraneuses, en forme de cornet, assimilables au complexe « gaine-ochréa » des feuilles et conservent la même vascularisation. La structure nodale dans tous ces cas reste multilacunaire.

Les axes d'ordre 2 du haut (*ax.* 2) et les axes d'ordre 3 (*ax.* 3), allongés, portent à leur base (α), très rapprochées l'une de l'autre, deux lames membraneuses bractéiformes rudimentaires, le plus souvent invisibles à l'état adulte [aussi A. Saint-Hilaire ([1]) avait-il pris leurs bourgeons axillaires pour des bourgeons surnuméraires], au-dessus (β), des feuilles préflorales et à leur extrémité (γ), des bractées.

Description des formations axillaires. — Ces formations constituent une grappe complexe dont le développement, en principe indéfini, puisqu'il

n'y a pas de fleur terminale, s'arrête avec l'amincissement de l'extrémité de l'axe et le dépérissement de la plante.

Dans la partie terminale I, des groupes d'une vingtaine de fleurs sont

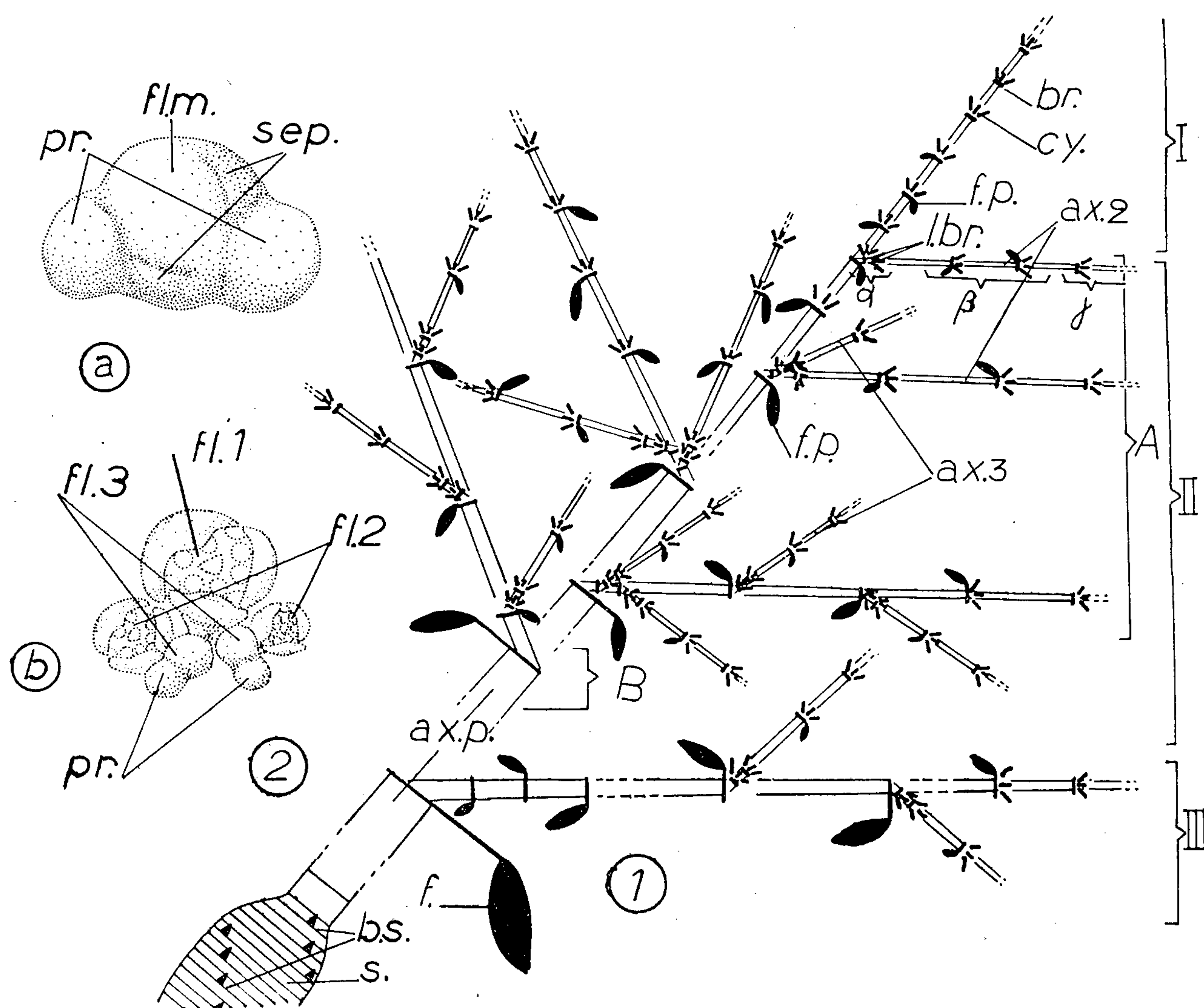


Fig. 1. — Schéma (incliné pour raisons typographiques) de la tige florifère de *Rumex obtusifolius* D. C. dont l'axe principal (*ax. p.*) prolonge la souche (*s.*) et porte des feuilles (*f.*), des feuilles préflorales (*f. p.*) et des bractées (*br.*); (*b. s.*), bourgeons de la souche.

I. Partie terminale : les feuilles préflorales et les bractées axillent des cymes contractées (*cy.*).

II. Partie moyenne : les axes d'ordre 2 (*ax.* 2) et d'ordre 3 (*ax.* 3) sont semblables au système terminal, ce sont des grappes de cymes; ils possèdent à leur base (α) des lames bractéiformes, en (β) des feuilles préflorales, en (γ) des bractées.

III. Partie basale : les feuilles axillent des rameaux terminés par des grappes de cymes et portant dans la partie moyenne des axes d'ordre 3.

Fig. 2. — Ontogenèse d'une cyme contractée bipare (une fois), puis unipare.

(*a*) Stade où l'apex hémisphérique qui va donner la fleur médiane (*fl. m.*) est encadré par deux protubérances (*pr.*); (*sép.*), sépale.

(*b*) Stade ultérieur montrant la fleur médiane (*fl. m.* = *fl.* 1), les deux fleurs secondaires (*fl.* 2) les futures fleurs d'ordre 3 (*fl.* 3) à chacune desquelles est accolée une protubérance (*pr.*).

insérés les uns à l'aisselle de bractées, les autres, plus bas, à l'aisselle de feuilles préflorales; chaque groupe provient d'un bourgeon unique. Ce dernier est d'abord uniformément saillant, puis dans le plan tangentiel à l'axe principal naissent deux protubérances encadrant un apex hémi-

sphérique qui va donner une fleur médiane (*fig.* 2 *a*); les sépales y apparaissent avant que les deux protubérances prolifèrent à leur tour. Chacune de ces dernières reforme une ou deux protubérances et s'individualise elle-même en un nouvel apex qui va engendrer une fleur et le processus se répète. Les fleurs surgissent à la base de la fleur médiane *sans être axillées par des bractées*. Une cyme contractée se constitue; elle est d'abord bipare (une ou plusieurs fois), puis unipare (*fig.* 2 *b*).

Dans la partie moyenne II, en (A), se trouvent des axes d'ordre 2, avec lames bractéiformes à leur base, à l'aisselle de feuilles préflorales.

1° Dans la zone supérieure, les axes d'ordre 2 sont des grappes : de bas en haut les deux lames bractéiformes, les feuilles préflorales et les bractées axillent des cymes contractées.

2° Au-dessous, les axes d'ordre 2 portent d'autant plus d'axes d'ordre 3 qu'ils sont situés plus bas. Ces axes d'ordre 3 sont des grappes de cymes avec aussi deux lames bractéiformes à leur base. Lorsqu'il n'y a qu'un axe d'ordre 3, celui-ci est axillé par la première lame bractéiforme, la seconde axillant, comme les feuilles préflorales et les bractées, une cyme contractée; lorsqu'il y en a deux, ceux-ci sont à l'aisselle des deux lames. Dans le cas de plus de deux axes, ceux-ci sont axillaires des deux lames et de feuilles préflorales.

En (B) les axes secondaires n'ont plus à leur base les deux lames bractéiformes; des feuilles préflorales et des bractées axillent des axes d'ordre 3 et les dernières bractées axillent des cymes.

Dans la partie basale III, des rameaux (portant des feuilles, des feuilles préflorales et des bractées) sont insérés à l'aisselle de feuilles. Ils proviennent de bourgeons axillaires dont le développement a souvent été stoppé un certain temps et a repris alors que la portion terminale de l'axe principal était sèche. Les rameaux ainsi formés ont passé par une phase végétative, mais l'induction florale est prédominante : ils se terminent par une grappe de cymes et portent dans leur partie moyenne des axes d'ordre 3 (grappe de cymes).

Conclusions. — L'axe principal dans sa partie aérienne est une tige florifère, parce qu'il présente des feuilles à sa base et que seuls les bourgeons, axillés par les dernières feuilles préflorales et les bractées, se développent rapidement et sont purement floraux. Cet axe s'édifie durant la phase végétative d'allongement qui succède à la phase en rosette [2] (caractérisée par ses entre-nœuds courts et sa croissance en largeur) et durant la phase inflorescentielle.

La succession des différents types foliaires semble aller de pair avec une diminution de vigueur de l'axe principal. Sur les axes secondaires, le passage des deux lames bractéiformes aux feuilles paraît être la conséquence d'un accroissement de vigueur du bourgeon : le nombre de feuilles préflorales

est d'autant plus élevé que l'axe qui les porte est plus long et plus vigoureux.

Il semble qu'il n'y ait, ici, aucun lien entre la nature de la formation axillaire et l'organe axillant : les cymes sont axillées par des feuilles préflorales et par des bractées, les grappes de cymes par des feuilles préflorales, par des lames bractéiformes et par des bractées. La position sur les axes n'est pas non plus toujours déterminante : certains pieds présentent au-dessus de feuilles préflorales axillant des grappes de cymes, une feuille préflorale axillant une cyme alors que la suivante axille à nouveau et pour la dernière fois une grappe de cymes.

Le développement des bourgeons axillaires de l'ensemble de la plante offre une certaine mésotonie, car les bourgeons (*fig.* 1, *b. s.*) de la souche sont stoppés lorsque s'édifie la tige aérienne et que les bourgeons du haut produisent des cymes contractées, alors que dans la zone moyenne, ils donnent des axes secondaires allongés. Les bourgeons axillaires montrent d'emblée la phase inflorescentielle, lorsque ce sont des grappes de cymes, et d'abord la phase d'allongement, lorsque ce sont des rameaux complexes.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) A. SAINT-HILAIRE, *La morphologie végétale*, Paris, 1840.

(2) Y. JACQUETY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2528.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action qualitative de la lumière sur la germination des graines de* Phacelia tanacetifolia. Note de M. **PAUL ROLLIN**, présentée par M. Raoul Combes.

La germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* est inhibée par les lumières bleue et rouge. Les températures froides voisines de 5°C et l'acide gibbérellique permettent la germination à la lumière dans certaines conditions.

La germination de nombreuses graines est stimulée par la lumière blanche [3]. Dans ce cas, la lumière rouge clair (6 000-7 000 Å) est responsable de la stimulation. Par contre, la lumière rouge sombre (7 000-8 000 Å) inhibe la germination et détruit l'action favorable de la lumière rouge clair, qui, à son tour, peut annuler l'inhibition due à la lumière rouge sombre [3]. La lumière bleue active très faiblement la germination [3]. Les autres régions de la lumière visible n'interviennent pas dans la germination. Ces graines sont beaucoup plus sensibles à la lumière rouge clair qu'à la lumière rouge sombre : cette différence de sensibilité explique l'action stimulatrice de la lumière blanche [3].

Au contraire, la germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* est inhibée par la lumière blanche ([4]). L'étude de l'action qualitative de la lumière sur la germination a été réalisée en utilisant différentes sources de lumière et des filtres interférentiels variés afin d'obtenir pour chacune des lumières étudiées une énergie égale à 1000 ergs/cm²/s. Les résultats de ces expériences ont mis en évidence les faits suivants :

1° Les lumières rouge clair et rouge sombre inhibent la germination avec un maximum d'activité pour des longueurs d'ondes respectivement égales à 6 600 et 7 300 Å.

2° La lumière bleue (4 000-4 900 Å) provoque une diminution importante du pourcentage de germination.

Ces résultats sont en désaccord avec ceux de M. Baxter Jones et Lowel F. Bailey ([1]). Ces auteurs, s'appuyant sur l'hypothèse de Meiscke ([1]) pensent que la germination des graines, dont le comportement à la lumière est du même type que celui de *Phacelia tanacetifolia,* est stimulée par la lumière rouge clair et inhibée par la lumière rouge sombre : seule une plus grande sensibilité de la graine à la lumière rouge sombre permettrait d'expliquer l'inhibition provoquée par la lumière blanche. En réalité, nos expériences réalisées sur *Phacelia tanacetifolia* et celles de Black et Wareing sur *Nemophila insignis* ([2]) permettent de constater que la lumière rouge clair et la lumière rouge sombre réduisent toutes deux sensiblement le pourcentage de germination.

D'autre part, bien que ces deux lumières inhibent la germination, leur antagonisme demeure. Ce fait peut être démontré de la façon suivante : une température basse, voisine de 5°, est une des nombreuses conditions qui déterminent la germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* irradiées par la lumière blanche. Dans ces conditions, comme le montre la figure 1 *a*, à la lumière blanche, 50 % des graines germent. Si l'on intercale entre la source lumineuse et les graines un filtre laissant passer la lumière rouge clair on obtient 82 % de germination. Par contre, le fait d'intercaler un filtre qui ne transmet que la lumière rouge sombre inhibe totalement la germination. Cette expérience, ainsi que d'autres, réalisées en faisant varier l'énergie lumineuse, permettent d'observer les faits suivants :

1° La lumière rouge sombre inhibe fortement la germination lorsqu'elle agit seule. Cette même lumière, à énergie égale, a une influence inhibitrice moindre lorsqu'elle est associée aux autres régions de la lumière visible et, principalement, à la lumière rouge clair.

2° Les températures froides qui sont capables de provoquer la germination des graines irradiées par la lumière rouge clair n'ont aucune influence sur l'inhibition de la germination due à la lumière rouge sombre.

L'acide gibbérellique produit les mêmes effets. Des solutions d'acide

gibbérellique à 10^{-4} influent sur la germination de la manière suivante :

1° L'acide gibbérellique détermine la germination des graines irradiées par les lumières bleue et rouge clair, comme le montre la figure 1 *b*.

2° L'acide gibbérellique n'a aucune influence sur l'inhibition de la germination provoquée par la lumière rouge sombre.

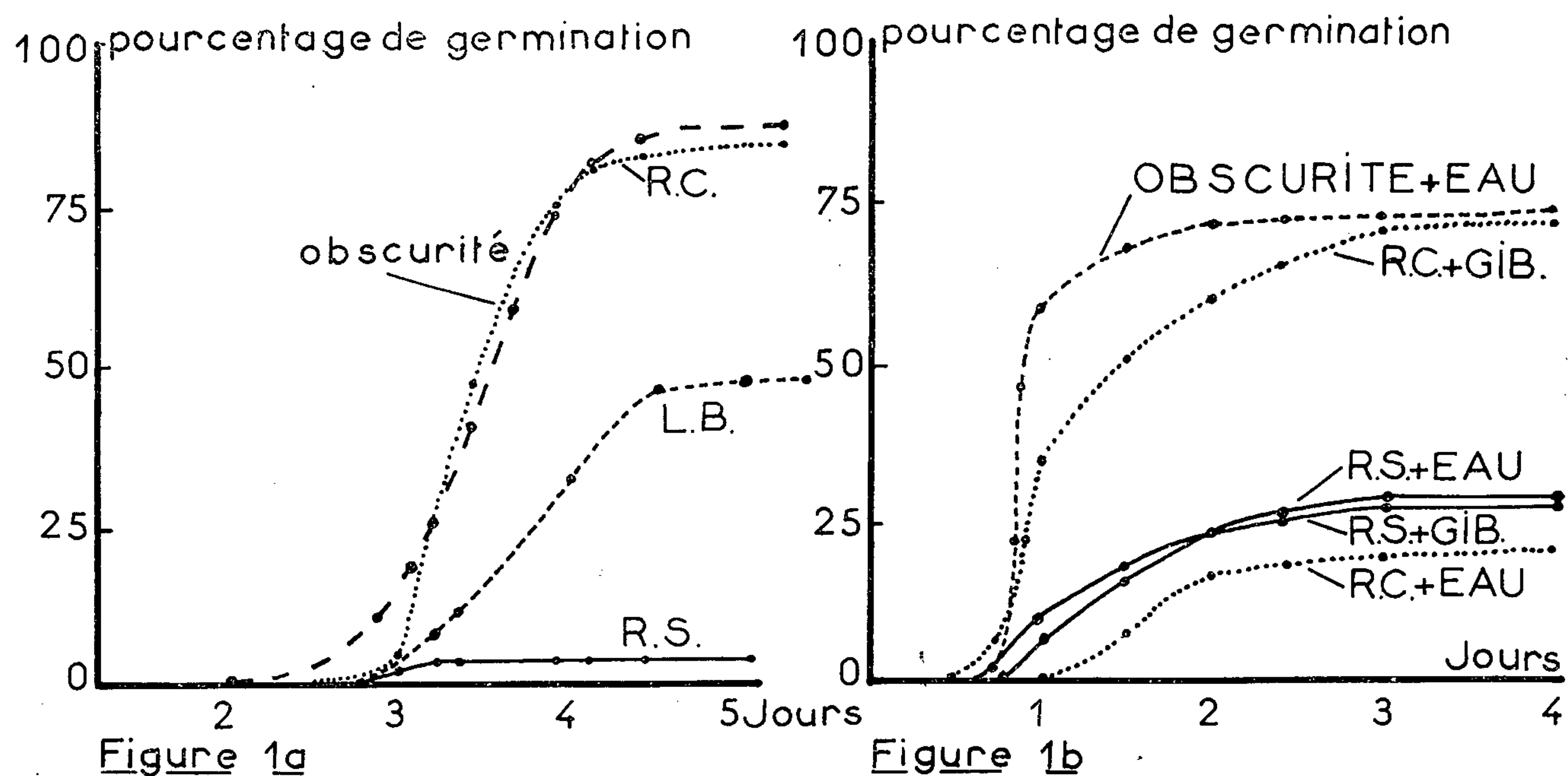


Fig. 1 *a*. — Pourcentage de germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* sous différentes lumières, à la température de 5°C : lumière blanche (L. B.), lumière rouge clair (R. C.) et lumière rouge sombre (R. S.).

Fig. 1 *b*. — Influence de l'acide gibbérellique (GIB) sur la germination des graines de *Phacelia tanacetifolia* irradiées par différentes lumières.

Ces expériences permettent donc d'observer que le comportement des graines dont la germination est stimulée par la lumière et celui des graines dont la germination est inhibée par la lumière diffèrent sur les deux points suivants :

1° L'influence de la lumière rouge clair : Certaines espèces de graines ont leur germination stimulée par la lumière rouge clair, par contre, d'autres ont leur germination inhibée par cette même lumière.

2° L'action de la lumière bleue : Elle est très faible quand la germination est stimulée par la lumière blanche; par contre, elle est fortement inhibitrice de la germination des graines qui ne peuvent pas germer en lumière blanche.

Malgré ces différences importantes il existe de nombreuses analogies :

1° L'existence d'un antagonisme entre les lumières rouge clair et rouge sombre a été observée dans les deux cas.

2° Les mêmes régions du spectre de la lumière visible ont une influence sur la germination des deux types de graines : 4 000-4 900 Å, 6 000-7 000 Å avec un maximum à 6 600 Å, 7 000-8 000 Å avec un maximum à 7 300 Å.

Enfin les inhibitions provoquées par les lumières rouge clair et rouge sombre présentent entre elles des différences fondamentales : les températures froides et l'acide gibbérellique stimulent la germination des graines placées en lumière rouge clair mais n'ont aucune influence sur la germination de ces mêmes graines irradiées par la lumière rouge sombre.

(1) M. Baxter Jones et L. F. Bailey, *Pl. Physiol.*, 31, (5), 1957, p. 347-349.
(2) M. Black et P. F. Wareing, *Nature*, 180, 1957, p. 395.
(3) M. Evenari, *Bull. Soc. Fr. Physiol. Végét.*, (4), 1957, p. 105-121.
(4) P. Rollin, *Rev. Gén. Bot.*, 65, 1958, p. 440-458.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance* in vitro *de jeunes tiges d'*Equisetum arvense *L.* Note (*) de Mme **Germaine Hurel-Py**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il est possible d'obtenir la croissance des tiges d'*Equisetum arvense* en culture, et cela sur un milieu simple constitué de sels minéraux divers et d'un sucre. Non seulement ces tiges s'allongent en produisant de nouveaux nœuds et entre-nœuds, mais elles sont aussi susceptibles de se ramifier.

Les jeunes frondes détachées de diverses Fougères sont susceptibles de continuer leur croissance lorsqu'on les plante par leur pétiole dans un milieu nutritif qui leur convient [Hurel-Py 1950 (1), I. M. Sussex et T. A. Steeves 1953 (2)]. Depuis T. A. Steeves, Gabriel et M. W. Steeves (3) ont montré que diverses feuilles de Dicotylédones peuvent, elles aussi, se développer en culture. Il en est de même des jeunes tiges d'*Equisetum arvense*. Les spores de ce végétal, ensemencées sur un milieu minéral sucré, se développent en produisant des prothalles hermaphrodites susceptibles de donner naissance à des sporophytes (4). Les premiers sporophytes se ramifient eux-mêmes au bout d'un certain temps, en produisant de courtes racines et de nouvelles tiges qui prennent naissance aux nœuds de la tige primitive (5). On peut sectionner les jeunes tiges issues des prothalles d'*Equisetum* et les planter aseptiquement dans un milieu minéral simple constitué de solution de Knop demi-normal gélosé à 0,8 % et additionné de saccharose à 2 %. Elles poursuivent leur croissance et leur ramification.

Dans une première série d'expériences, sur sept tubes renfermant des tiges piquées perpendiculairement dans la gélose, une seule est morte. Parmi les 6 explantats vivants, 1 s'est seulement allongé sans se ramifier, 5 au contraire ont donné des ramifications de premier ordre et 2 ont même produit une ramification de second ordre. Parmi les cultures ayant fourni des tiges secondaires, 2 se sont en même temps accrues en longueur, tandis que 3 ne se sont pas allongées, mais seulement ramifiées. Les racines, lorsqu'il s'en est formé, sont demeurées très courtes.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Longueur de l'explantat (mm)		Nombre de nœuds de l'explantat		Ramifications formées.		
au départ.	2 mois 1/2 après.	au départ.	2 mois 1/2 après.	Nombre.	Longueur (mm).	Nœuds.
28	43	6	11	–	–	–
26	26	5	5	2	33–15 (¹)	9–5
15	27	3	6	1	15	4
6	25	3	11	1	1	–
19	19	5	5	2	28–10	7–2
10	10	2	2	1	12	6

(¹) Le premier nombre correspond à la ramification de premier ordre, le deuxième nombre à celle de second ordre, etc.

Dans une deuxième série d'expériences qui s'est prolongée 4 mois, sur 16 tiges piquées dans la gélose, 4 sont demeurées sans changement, 12 ont, au contraire, continué à croître. Parmi celles-ci, 3 se sont seulement plus ou moins allongées, 9, ont produit des ramifications de premier ordre qui ont parfois donné naissance à des tiges de deuxième ordre et même de troisième ordre.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Longueur de l'explantat (mm)		Nombre de nœuds de l'explantat		Ramifications formées.		
au départ.	4 mois après.	au départ.	4 mois après.	Nombre.	Longueur (mm).	Nœuds.
30	30	4	4	2	30–23	7–6
13	18	3	5	3	6–26–3	3–11–1
(*) 9	15	3	5	1	13	6
8	22	2	6	1	14	4
(*) 12	17	2	6	1	2	1
(*) 8	13	3	5	1	8	3
(*) 8	12	3	6	–	–	–
8	30	6	14	2	41– 8	10–3
3	25	3	14	–	–	–
10	35	3	12	–	–	–
20	20	5	5	2	26– 6	9–3
15	15	3	3	1	12	3

(*) Les résultats précédés d'une astérisque correspondent à des sporophytes piqués dans la gélose la tête en bas.

Dans toutes ces expériences, les ramifications prennent naissance, aussi bien dans la gélose qu'en surface ou même à quelques centimètres au-dessus de cette surface.

Quatre tiges ont été plantées dans la gélose la tête en bas. Toutes les quatre se sont accrues en se redressant par géotropisme. Les nœuds sont très rapprochés au niveau de la courbure et la croissance générale est plus lente que dans le cas normal (10 mm de moyenne et 5 nœuds contre 35 mm de moyenne et 11 nœuds). Parmi les sporophytes plantés en sens inverse, 3 se sont ramifiés. Les ramifications ont pris naissance une dans la gélose, une à sa surface, une (la plus importante : 6 nœuds, 13 mm de long) environ 1 mm au-dessus de la surface, ce qui conduirait à penser que la circulation des substances nutritives peut s'opérer en sens inverse, tout au moins sur une faible hauteur.

Les tiges d'*Equisetum arvense* produisent moins facilement des prothalles que les frondes de Filicinées. Sur 36 explantats mis en expérience, un seul a donné un prothalle, au dépens de ses tissus périphériques. Un autre a produit une ébauche prothallienne qui est morte rapidement.

Les tiges couchées horizontalement, en surface ou noyées dans la gélose ne se sont pas développées.

On peut conclure de ces expériences que les tiges d'*Equisetum* isolées du reste de l'organisme peuvent non seulement croître, mais encore se ramifier sur un milieu très simple exempt de substances de croissance.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) G. Hurel-Py, *Rev. gén. Botanique*, 57, 1950, p. 637.

(2) I. M. Sussex et T. A. Steeves, *Nature*, 172, 1953, p. 624.

(3) T. A. Steeves, H. P. Gabriel et M. W. Steeves, *Science*, 126, 1957, p. 350.

(4) G. Hurel-Py, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 149.

(5) G. Hurel-Py, *Colloque international du C. N. R. S. sur la morphogénèse*, 1949, p. 257-278.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la rhizogenèse chez le tissu cambial de* Populus Tremula *L. cultivé* in vitro. Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Philibert Guinier.

La comparaison des propriétés rhizogènes de trois souches de tissu cambial de Tremble a montré que la facilité de bouturage d'un clone est fonction directe du pouvoir rhizogène du cambium. Le contact d'un tissu fortement rhizogène stimule la rhizogenèse chez un tissu émettant peu de racines.

Dans une Note précédente (1) il a été indiqué que, à partir du troisième repiquage, certaines colonies de tissu cambial de *Populus Tremula* émettent de nombreuses racines. La première souche isolée provenait d'un tremble âgé de 35 ans abattu en forêt domaniale de Villefermoy (Seine-et-Marne) le 13 février 1955. Les facultés de bouturage de cet arbre,

pris au hasard dans une population, n'étaient pas connues. La composition du milieu de culture était : solution de Knop diluée de moitié, solution de Berthelot X gouttes par litre, glucose 2 % ou saccharose 3 %; aneurine, 10^{-6}; panthothénate de calcium, 5.10^{-7}; biotine, 10^{-7}; inositol, 10^{-4}; acide α-naphtylacétique, 10^{-6}.

Au troisième repiquage 4 colonies seulement sur 29 avaient émis des racines. Aux repiquages suivants la proportion des colonies rhizogènes est allée constamment en croissant : 30 % au quatrième repiquage, 90 % au cinquième. Au-delà du cinquième les colonies ne formant pas de racines sont exceptionnelles. Bien que, à chaque repiquage, les colonies dépourvues de racines aient été repiquées séparément, il n'a pas été possible de scinder la souche de ce tissu en une souche rhizogène et une souche non rhizogène, la proportion des colonies formant des racines étant sensiblement égale dans les séries repiquées à partir de colonies pourvues ou dépourvues de racines. Cette souche, dite souche V, a été actuellement repiquée 13 fois.

Les racines excisées provenant de ces colonies se cultivent aisément sur le même milieu gélosé ou en milieu liquide de même composition.

Une deuxième souche, dite souche M, a été isolée le 1er novembre 1956 à partir d'un tremble provenant de la Maurienne (Savoie) et appartenant au clone Val 1-2-3 ([2]) reconnu comme particulièrement rebelle au bouturage. Cultivé dans les mêmes conditions et sur même milieu que le précédent, ce tissu n'a commencé à former des racines qu'au quatrième repiquage. Actuellement cette souche a été repiquée dix fois. La proportion des colonies formant des racines reste faible et dépasse rarement 25 %.

Une troisième souche, dite souche R, a été isolée le 13 octobre 1957 à partir d'un tremble provenant de Ristolas (Hautes-Alpes) et appartenant au clone 5.301 ([2]), reconnu comme très facile à bouturer, et cultivée dans les mêmes conditions et sur le même milieu que les précédentes. Dès le deuxième repiquage, 3 colonies sur 18 ont émis des racines. Au troisième repiquage les racines se développent à profusion en formant un feutrage dense et l'on obtient des colonies qui sont presque exclusivement formées de racines intriquées couvrant tout le milieu.

Pour rechercher si les tissus rhizogènes pouvaient induire la formation de racines chez des tissus non rhizogènes, les expériences suivantes ont été réalisées :

1° Au troisième repiquage de la souche M un fragment de tissu de la souche V (repiquée sept fois) est posé sur 8 colonies M, 8 autres servant de témoin. Après 3 mois, 6 sur 8 des colonies M en contact avec le tissu V ont émis des racines, contre 0 parmi les témoins.

2° L'expérience a été répétée au quatrième repiquage, 8 colonies M recevant chacune un fragment de tissu V, 8 autres servant de témoin.

Après 33 jours, 7 des colonies M en contact avec V ont émis des racines contre 2 parmi les témoins.

3° Une troisième répétition est effectuée au dixième repiquage en adoptant la disposition inverse, le tissu M étant déposé sur le tissu V : 8 colonies V reçoivent chacune un explantat M. Après 34 jours, 5 des colonies M en contact avec le tissu V ont émis des racines contre o sur 9 pour les témoins.

4° Lors de l'isolement de la souche R, par la méthode de Gioelli, 16 explantats sont posés à plat, la face bois au contact du milieu; sur 8 d'entre eux est déposé un fragment de tissu V repiqué sept fois.

Après 3 mois, aucune racine n'est apparue ni sur les explantats au contact du tissu V ni sur les témoins. Le tissu V a formé normalement des racines.

D'après ces résultats il apparaît :

1° Que le tissu cambial de *Populus Tremula* est toujours capable d'émettre des racines même s'il s'agit d'un clone particulièrement rebelle au bouturage.

2° Que les premières racines n'apparaissent qu'après plusieurs repiquages, le nombre de repiquages nécessaires étant d'autant plus réduit que le clone se bouture plus facilement.

3° Que, parallèlement, la proportion des colonies émettant des racines est une fonction directe de la facilité de bouturage du clone.

4° Que le contact avec le tissu d'une autre clone en état de produire d'abondantes racines hâte et stimule la rhizogenèse chez le tissu d'un clone peu rhizogène. Ce résultat est analogue à celui obtenu par Van Overbeek et Gregory dans le bouturage de deux variétés d'*Acalypha* [3].

Interprétation des résultats. — Le fait que le contact du tissu d'une souche rhizogène déclenche ou stimule la rhizogenèse chez le tissu d'une souche non ou peu rhizogène montre que l'aptitude au bouturage de chaque clone est fonction de l'activité plus ou moins intense de la synthèse d'un ou plusieurs facteurs rhizogènes (rhizocalines). Cette activité est une caractéristique physiologique de chaque génotype.

Toutefois l'impossibilité de provoquer l'émission de racines sur les explantats directement prélevés sur l'arbre peut faire penser qu'il existe dans les tissus de l'arbre sur pied des facteurs d'inhibition de la rhizogenèse qui disparaissent progressivement lors des premiers repiquages.

Ces facteurs ne semblent pas élaborés *in situ* par le cambium puisqu'ils disparaissent après quelques repiquages, mais proviendraient soit des pousses soit des racines. Dans le cas le plus favorable, il en résulte au moins un retard considérable de la rhizogenèse, retard particulièrement nocif dans le cas du Tremble, dont les tissus sont très facilement envahis par des microorganismes provoquant la pourriture des boutures.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 510.
(2) Nomenclature de la Station de Recherches forestières de Nancy.
(3) J. Van Overbeek et L. E. Gregory, *Amer. J. Bot.*, **32**, juin 1945, p. 336-341.

PALYNOLOGIE. — *Recensement quotidien des grains de pollen de Chénopodiacées, Amaranthacées et d'*Artemisia *de l'atmosphère de Marseille en* 1955. Note (*) de Mme **Huguette Charpin**, MM. **Jean Aubert** et **Jacques Charpin**, présentée par M. Roger Heim.

L'exposé des résultats du recensement quotidien du contenu pollinique de l'air à Marseille au cours du deuxième semestre 1955 est restreint volontairement à l'étude de la présence dans l'atmosphère des grains de pollen d'Armoise et de ceux des Chénopodiacées et Amaranthacées.

La reconnaissance et le dénombrement de ces pollens ont été faits sur une surface de 2 cm^2 de lames enduites de gélatine glycérinée colorée au vert de méthyl. Ces lames étaient exposées et changées toutes les 24 h dans des appareils d'échantillonnages standards décrits par Durhan et dont cet auteur nous a fourni les plans. Nous avons choisi deux endroits séparés dans la ville pour la pose de ces appareils. L'un que nous appellerons Poste 1 est le toit en terrasse du Couvent de l'Angélus situé au quartier du Roucas Blanc, immeuble nettement surélevé par rapport à l'environnement, hauteur 16 m. Ce quartier est très aéré et principalement composé de villas avec jardins, de terrains vagues, de voies non goudronnées ou non pavées. L'autre lieu choisi est le toit en terrasse de l'immeuble des « Dames de France », Poste 2 situé au cœur de la ville, légèrement surélevé par rapport aux immeubles environnants, hauteur 25 m.

Il est certain que la situation de ces points d'échantillonnage peut être critiquée, mais ce choix s'avérait très difficile. Marseille n'est pas construite sur un terrain plat, mais au contraire sur une série de collines relativement élevées (Carmes, Buttes Saint-Charles, Plateau Longchamp, Plaine Saint-Michel, Colline de la Vierge de la Garde) — ceci pour la partie complètement urbanisée — l'autre partie (qui comprend certainement plus des 3/5e de la superficie de l'agglomération) est très aérée (maisons individuelles, jardins privés, terrains vagues, nombreuses voies non pavées) et bâtie sur un terrain beaucoup plus accidenté que le centre de la ville. Nous avions, pour parer aux inconvénients de ces vallonnements et collines successives, choisi un troisième poste qui n'est malheureusement pas utilisable : situé à l'Observatoire, il se trouvait trop proche du Parc du Palais Longchamp, ce qui faussait les résultats. Il reste à l'avantage des Postes 1 et 2, qu'ils sont certainement le reflet de ce qui

« tombe » sur la ville, parce qu'ils se trouvent au centre de l'agglomération et que leur hauteur permet tout de même de pallier les inconvénients cités précédemment.

La ville trouve en elle-même, ou dans sa proche banlieue, la source de la pollution de son atmosphère par ces pollens particuliers. Qu'il s'agisse de Chénopodiacées (*Chenopodium murale* L., *Atriplex halimus* L., *A. littoralis* L., *A. hastatus* L., *Kochia scoparia* (L.) Schrad. d'Amaranthacées (*Amaranthus retroflexus* L., *A. deflexus* L.) ou d'*Artemisia* (*A. annua* L., *A. verlotorum* Lamotte), chacune de ces espèces croît en abondance près de l'habitat de l'homme, au pied des murs, au bord des chemins, dans les jardins, dans les terrains incultes; certaines même sont intensément cultivées pour l'ornement de la ville, comme *Atriplex halimus*. Or, la physionomie urbaine et suburbaine est telle que ces espèces forment de juillet à octobre le principal de la végétation. Si bien que quelle que soit la direction du vent dominant, celui-ci balaiera obligatoirement une zone infestée et amènera ces pollens au centre de la ville. L'apport extérieur est vraisemblablement peu important, Marseille étant environnée de garrigues, mise à part la région de l'Étang de Berre qui, par temps de Mistral, peut être une source non négligeable de pollution.

Il est frappant de constater que les pollens de Chénopodiacées-Amaranthacées polluent, quoique de façon irrégulière, l'atmosphère de la ville du 1er juillet au 31 décembre. Certes, en juillet, août, novembre et décembre, cette pollution se réduit fréquemment à l'unité et aux mois extrêmes il est parfois une semaine sans prise d'un pollen de ce type. Ainsi, par exemple, le 5 août 1955 (vent, vitesse maximum 25 km/h; température minimum 17°,1, maximum 28°,2; état hygrométrique à 6 h : 33, à 12 h : 34, à 18 h : 27) on relève, au Poste 1, 15 grains divers dont 6 Chénopodiacées-Amaranthacées, et au Poste 2, 14 grains dont 5 Chénopodiacées-Amaranthacées. La courbe représentant la fréquence des grains de ces familles forme un plateau assez régulier du 1er juillet au 28 août et du 30 septembre au 31 décembre. Par contre, durant la période comprise entre le 28 août et le 30 septembre, se situent aux deux postes les prises maximales, mais avec une supériorité écrasante pour le Poste 1. Ainsi, le 19 septembre (vent Sud-Ouest dominant, vitesse maximum 18 km/h; température minimum 12°,1, maximum 24°; état hygrométrique : 6 h : 63, 12 h : 47, 18 h : 60) on « piège » au Poste 1, 228 grains dont 222 Chénopodiacées-Amaranthacées et au Poste 2, 12 grains (!) dont 2 Chénopodiacées-Amaranthacées. La veille (18 septembre 1955) (vent Ouest-Sud-Ouest dominant, vitesse maximum 14 km/h; temps minimum 12°, maximum 21°,9; état hygrométrique : 6 h : 63,12 h : 38,18 h : 55) on identifie 102 grains dont 97 Chénopodiacées-Amaranthacées au Poste 1 et le lendemain (20 septembre 1955), au même poste, on

« piègeait » 56 grains dont 46 Chénopodiacées-Amaranthacées. Mais, comme nous l'avons dit précédemment, si ces prises maximales correspondent aux deux postes à la mi-septembre, les diagrammes propres à chacun de ces postes sont loin d'être superposables. Au Poste 1, en effet, l'ascension est très irrégulière, avec maximum les 19 et 28 septembre, tandis qu'au Poste 2 cette ascension est plus régulière avec maximum le 10 septembre. Dans un tableau récapitulatif des prises effectuées chaque jour de ce deuxième semestre 1955, pour chacun de ces postes, et que nous ne joindrons pas à cet exposé pour ne pas l'alourdir, nous avons inscrit en face de ces relevés quotidiens, les données météorologiques qui nous ont été communiquées par l'Observatoire de Marseille [1]. Nous avons tenté d'étudier les rapports qu'il pouvait y avoir entre les chutes de grains, le degré hygrométrique, la température, la direction et la force des vents. Cette étude s'est révélée très difficile et très décevante et il semble bien qu'il n'y ait qu'une corrélation lointaine.

Les pollens d'*Artemisia*, pour leur part, apparaissent sur les lames isolément au début du mois d'août, mais très irrégulièrement. Ainsi, au Poste 1, le 8 août on relève 1 grain, 1 grain le 13, 1 le 15, 1 le 27 et 1 le 30. Et au Poste 2, 1 grain le 4, 2 le 19, 1 le 22 et 2 le 23. Les prises maximales se situent dans la deuxième quinzaine de septembre, maximum au Poste 1 le 27 avec 14 grains (sur 69 au total), et au Poste 2, le 21 avec 9 grains (sur 17 au total). Puis on enregistre une baisse dans la première quinzaine d'octobre avec disparition dans la deuxième quinzaine de ce mois, et une légère reprise dans la première quinzaine de novembre coïncidant avec une élévation de la température. Il semble, ici, qu'il existe une certaine concordance entre les données météorologiques et les prises polliniques qui paraissent augmenter quand la température s'élève et que l'humidité décroît.

De ce recensement, très partiel, nous l'avons dit, il ressort nettement que la pollution atmosphérique par les grains de pollens de Chénopodiacées-Amaranthacées et d'Artemisia est relativement peu importante à Marseille et ne concorde pas quantitativement avec les données cliniques que nous avons précédemment publiées. En effet, s'il existe une concordance saisonnière, le nombre de pollens relevés sur les lames n'explique pas la violence des manifestations. La fréquence et l'intensité de ces pollinoses semblent beaucoup plus dues à une pollinisation localisée qu'à une pollution générale de l'atmosphère.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

[1] Plus particulièrement par Mlle Liliane Achard, Assistante à l'Observatoire de Marseille.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Effets anoxiques sur l'autoactivité électrique des neutrones géants d'*Aplysia. Note de MM. **Nicolas Chalazonitis** et **Eiichi Sugaya**, transmise par M. Albert Policard.

A l'échelle d'une seule cellule nerveuse microscopiquement identifiable, on analyse par oscillographie, l'action de la pression partielle d'oxygène sur la production d'énergie électrique. Les quelques cellules géantes identifiables, appartenant au même centre nerveux, ne sont pas également sensibles à l'anoxie.

La dérivation endocytaire de l'activité électrique des différents somata neuroniques identifiables d'*Aplysia faciata* (1), (2) fut effectuée, le ganglion viscéral isolé étant étalé dans l'eau de mer, en chambre à gaz, à 20° C.

Les somata géants *A*, Branchial, Génital, *B*, ainsi que ceux de moindre diamètre (p. c. r.), reconnus autoactifs en présence d'oxygène, s'arrêtent en présence d'azote (contenant 0,4 % d'oxygène). L'autoactivité se rétablit par retour en atmosphère d'oxygène. Selon le temps de latence de ces effets on classe les neurones, par ordre de sensibilité décroissante, en deux groupes.

Dans le premier, comprenant les cellules Branchiale et *A*, les données obtenues sont :

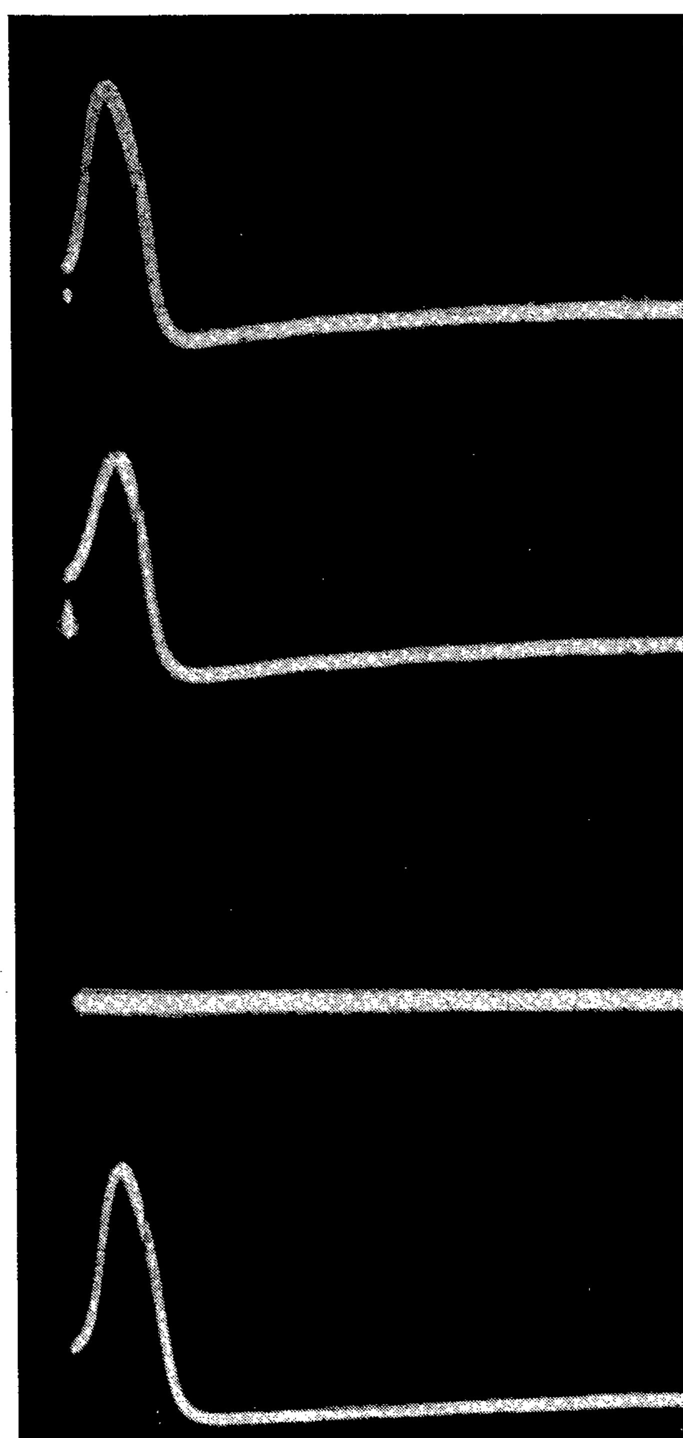
	Arrêt anoxique.			Réversibilité par oxygène		
Neurone.	Latence moyenne (mn).	Nombre d'expériences.	Écart quadratique moyen.	Latence moyenne (mn).	Nombre d'expériences.	Écart quadratique moyen.
Branchial........	6	9	2,3	3	6	2
A..............	13	9	8,5	6,6	5	1,4

Dans le deuxième groupe, où l'arrêt anoxique est constaté entre 30 et 60 mn, on classe par ordre de sensibilité décroissante les cellules Génitale, p. c. r., *B* et *H*.

Avec les variations de la pression partielle d'oxygène évolue le potentiel de repos somatique. Le neurone se dépolarise en anoxie et se repolarise par l'oxygène. La pente $\Delta p/\Delta t$ de la dépolarisation est d'autant plus élevée que la cellule est plus sensible à l'anoxie. Avec la Branchiale, cette pente est comprise entre 0,5 et 1 mV/mn.

En outre, durant l'anoxie, l'amplitude de la pointe (spike), est susceptible de diminuer, en même temps que sa durée croît; la diminution des pentes de la pointe (dV/dt) qui en résulte, est manifeste, dans la plupart des cas, avant l'arrêt anoxique (Branchiale, Génitale, p. c. r., *H*) (*fig.* 1). Dans d'autres cas, l'arrêt peut être observé avant la diminution anoxique des pentes de la pointe, mais alors la cellule ne répond, à un stimulus synaptique maximal, que par sous-pointes ralenties.

Si elle n'est pas initialement autoactive en présence d'oxygène, la cellule est stimulée synaptiquement et donne des pointes maximales; soumise à l'anoxie, elle ne donnera que des pointes déprimées ou seulement d'amples



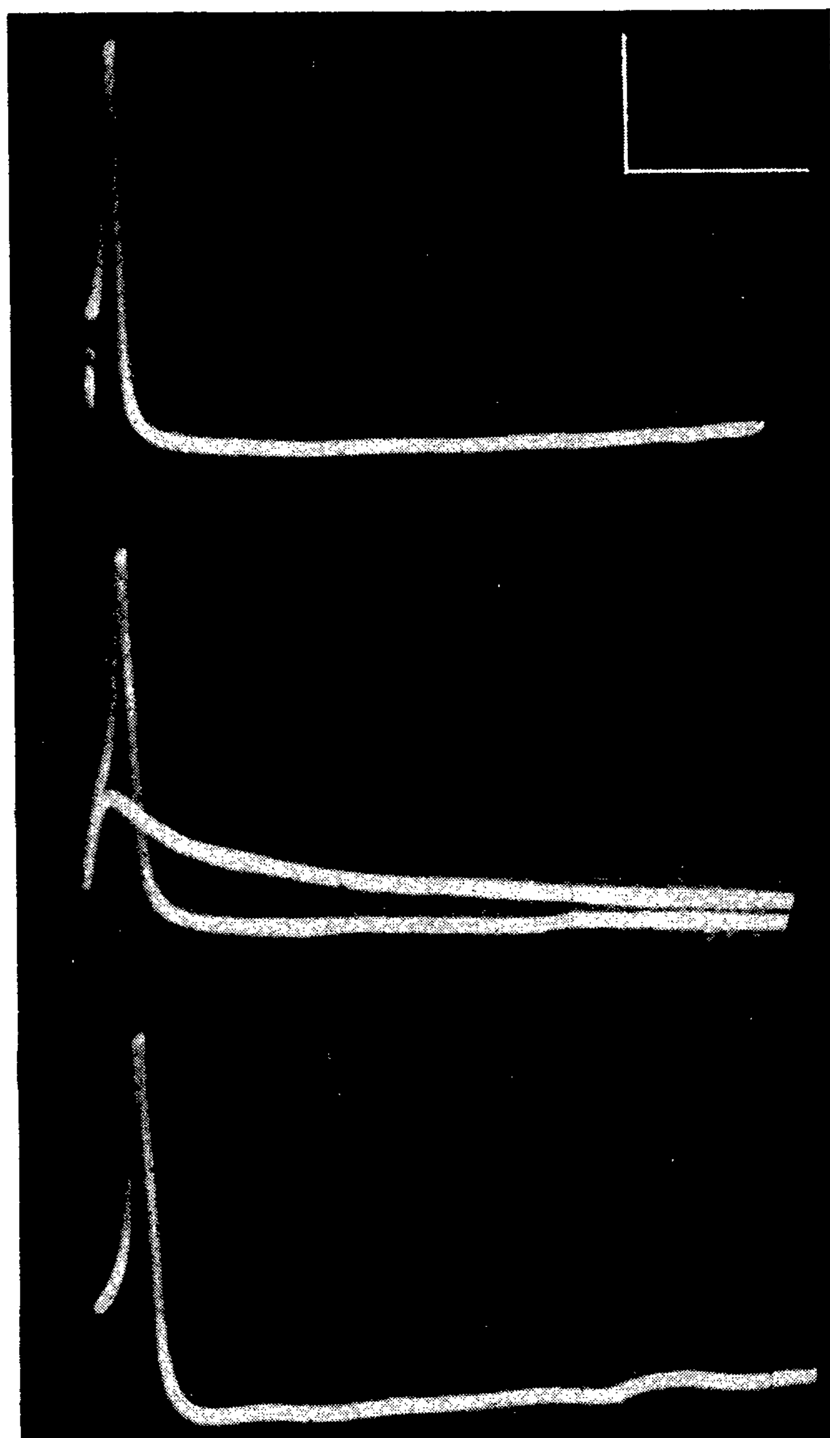


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution anoxique du potentiel de pointe du soma Branchial, autoactif.

De haut en bas : Pointe à l'état initial, en présence d'oxygène; Après 6 mn d'anoxie; Arrêt anoxique à la 7e minute; Reprise de l'autoactivité, 6 mn après la réadmission de l'oxygène.

Fig. 2. — Soma *A*, évolution anoxique du potentiel de pointe, suscité par stimulation du connectif pleuro-branchial.

De haut en bas : En présence d'air, le soma répond exclusivement par pointes maximales; Après 20 mn d'anoxie, il répond au stimulus supramaximal par pointes lentes ou potentiels post-synaptiques seuls; 5 mn après la réadmission de l'oxygène, le soma répond par pointes.

Échelles : 50 mV; 25 ms pour les deux figures.

et lents potentiels post-synaptiques d'excitation, même si elle est excitée synaptiquement avec des intensités supraliminaires (*fig.* 2).

Signalons que dans les conditions expérimentales mêmes de l'analyse oscillographique, l'oxygénation ou la désoxygénation de l'hémoprotéine,

contenue dans les grains cytoplasmiques de ces neurones, sont achevées en moins de 1,5 mn [mesures cinéspectrographiques (³)]. Il s'avère ainsi que les modifications bioélectriques précitées évoluent en retard sur le déplacement de l'équilibre : Oxyhémoprotéine $\rightleftharpoons$ Hémoprotéine + O_2. Elles se développeraient plutôt avec l'accroissement cytoplasmique des métabolites de la glycolyse anaérobie (⁴).

(1) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki-Chalazonitis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 161.
(2) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 122.
(3) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 291.
(4) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki (données non publiées).

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE ET PHARMACODYNAMIE. — *Les arylsulfonamides hypoglycémiants augmentent l'activité hypoglycémiante du sang efférent du pancréas.* Note de MM. **Auguste Loubatières, Pierre Bouyard** et **Antoine Sassine**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans le but d'étayer par de nouvelles preuves expérimentales la théorie suivant laquelle les sulfonamides hypoglycémiants exercent leur action dépressive sur le taux du sucre sanguin en stimulant les cellules β des îlots de Langerhans et en libérant dans le sang qui sort du pancréas une quantité accrue d'insuline endogène, une série d'expériences a été réalisée selon le dispositif suivant :

Deux Chiens, l'un de 18 à 25 kg (animal donneur), l'autre de poids moitié moindre (animal récepteur), sont anesthésiés au chloralose. Le petit Chien est placé sur une balance automatique sensible au demi-gramme; l'autre est fixé à côté du premier sur une table d'opération.

Dans un premier temps, une anastomose pancréatico-jugulaire est pratiquée entre la veine pancréatico-duodénale du Chien donneur et la veine jugulaire du Chien récepteur. 20 g de sang du donneur sont ainsi transfusés au Chien récepteur par kilogramme de poids de ce dernier. Cette transfusion détermine chez le récepteur une courbe d'hypoglycémie dont la profondeur et la durée sont considérées comme traduisant l'action sur la glycémie de l'insuline endogène normalement présente dans le sang efférent du pancréas de l'animal donneur.

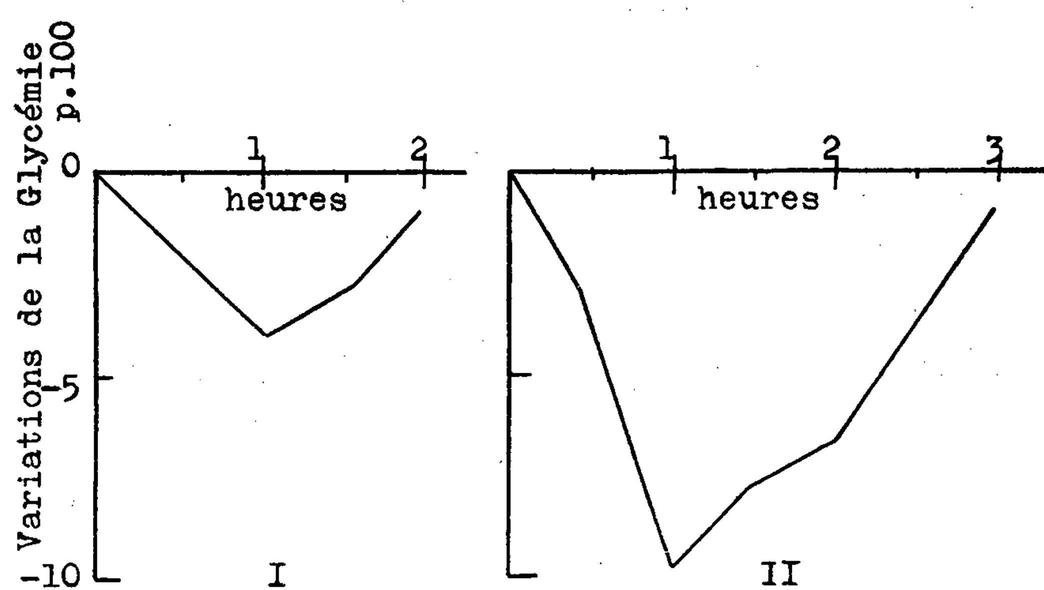
Lorsque le taux de la glycémie est revenu au niveau initial, on injecte au donneur, par voie veineuse, 0,10 g/kg de son poids d'un arylsulfonamide hypoglycémiant (dans nos expériences, il s'agissait du *p*-aminobenzène-sulfamido-tertiobutylthiodiazol).

Une heure après cette injection, une quantité de sang égale à celle qui a été transfusée au cours de l'opération témoin (soit 20 g/kg de poids du

récepteur) est transfusée, dans les mêmes conditions que précédemment, du Chien donneur ayant reçu le sulfonamide au Chien récepteur.

Les graphiques suivants donnent les moyennes des effets des transfusions réalisées avant et après sulfonamide au cours de sept paires d'expériences parallèles (*voir* graphique I).

Il en ressort qu'après sulfonamide la profondeur, la durée ainsi que l'aire d'hypoglycémie provoquées par la transfusion de la même quantité de sang efférent du pancréas sont accrues d'une manière notable après administration de sulfonamide.



Effets sur la glycémie d'un Chien normal réactif de la transfusion de sang efférent du pancréas d'un Chien donneur normal avant (I) et 45 mn après (II) l'administration d'arylsulfonamide hypoglycémiant. Moyenne de sept paires d'expériences.

Nous avons calculé que cet accroissement ne peut s'expliquer que d'une manière infime par la transfusion du sang légèrement hypoglycémique du donneur ou par celle d'une quantité de sulfonamide qui, se diluant dans le milieu intérieur du récepteur, se trouve finalement à la concentration de 20 mg environ par litre de sang.

La *réponse hypoglycémiante accrue* que possède le sang transfusé après administration de sulfonamide semble donc ne pouvoir s'expliquer que par une *augmentation de la quantité d'insuline endogène sécrétée par les cellules* β *des îlots de Langerhans.*

Cette nouvelle preuve directe d'un tel mécanisme d'action de ces substances est en accord avec les nombreux arguments expérimentaux qui ont été fournis par Loubatières et ses collaborateurs de 1942 à 1958, ainsi que par de nombreux autres expérimentateurs.

ÉVOLUTION. — *Persistance inattendue de certains caractères ancestraux dans la denture de* Soricidæ (*Mammifères Insectivores*). Note de M. **Henri Heim de Balsac**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une population isolée de *Myosorex babaulti*, espèce inédite que nous avons fait connaître du Kivu, se trouvent réunis plusieurs caractères ancestraux permettant de mieux préciser l'évolution dentaire des *Soricidæ*, et, d'un point de vue général, d'apporter un nouvel exemple d'involution retardée.

Dans une Note antérieure (1), nous avons déjà signalé l'existence de remarquables caractères ancestraux dans le genre africain *Myosorex*. La persistance de tels caractères permet, non seulement de reconstituer de façon très précise l'évolution de la famille des *Soricidæ* à partir de formes fossiles Éocène et Oligocène, mais elle montre en outre l'extrême lenteur du phénomène évolutif dans ce groupe d'Insectivores, lenteur qui équivaut à une suspension temporaire.

Des matériaux inédits et récents nous permettent de mettre en évidence un cas nouveau qui nous fait connaître mieux encore que par les fossiles, le type initial de la troisième molaire supérieure des *Soricidæ*, ainsi que le processus de disparition du talonide de la dernière prémolaire mandibulaire.

Il s'agit d'un spécimen de l'espèce que nous avons fait connaître sous le nom de *M. babaulti*, mais appartenant à la population résiduelle confinée dans l'île Idjwi qui émerge du lac Kivu. Nous n'insisterons pas ici sur la taille réduite de ce spécimen qui appartient sans doute à une race particulière, mais seulement sur les caractères dentaires d'apparence anormale, qui représentent en fait des caractères primitifs du phylum des *Soricidæ*.

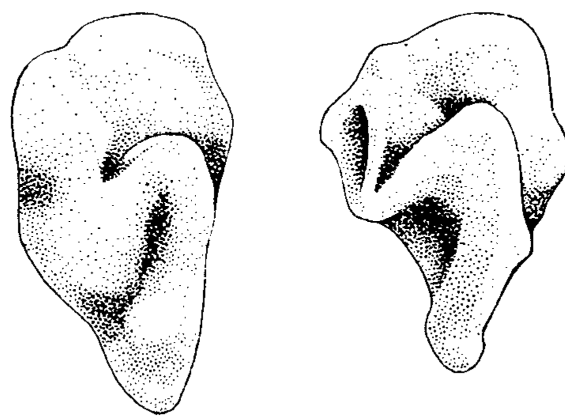
Troisième molaire supérieure. — Chez les *Soricidæ*, la troisième molaire (M^3), est réduite par rapport aux deux molaires qui précèdent, fait banal dans plusieurs ordres de Placentaires. La réduction de M^3 chez les *Soricidæ*, Insectivores dilambdodontes, réside essentiellement en la disparition du trigone postérieur, ou second triangle.

Un tel état de chose peut être observé non seulement sur les formes vivantes mais encore sur les types fossiles, aussi loin que nous les connaissions :

Saturninia de l'Éocène (Ludien) montre que la perte du trigone postérieur est déjà acquise en totalité chez le plus ancien des *Soricidæ* connus.

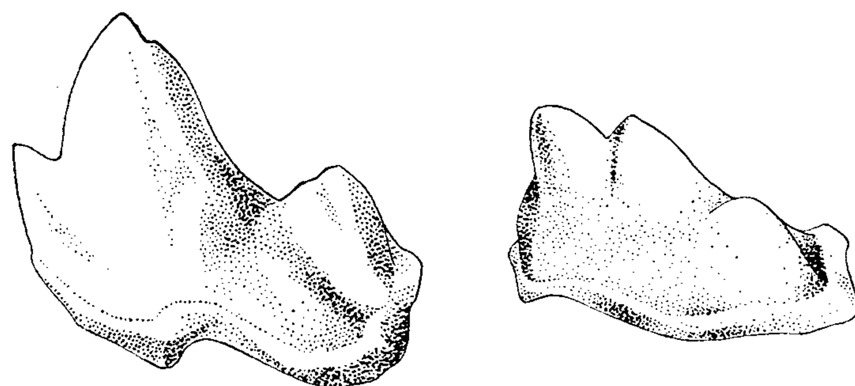
Or le spécimen de *M. babaulti*, en provenance d'Idjwi, présente une dernière molaire (M^3) moins réduite que toutes celles observées à ce jour dans la Famille des *Soricidæ*. La dent montre non seulement un trigone parfait, mais à partir du mésostyle (virtuel) se forme un triangle normalement constitué qui présente un sommet (métacone) parfaitement dessiné.

La crête partant du métacone et se dirigeant vers le métastyle, est, elle aussi, parfaitement nette bien que basse; mais elle s'arrête à mi-chemin du fait que le métastyle a disparu par réduction. Ainsi cette dernière molaire serait conforme à celles (normales) qui la précèdent, à ces différences près que le talon est plus petit que le trigone, et que le métastyle ainsi que l'hypocone ont disparu.



a Fig. 1. *b*

M^3 chez le type de *Myosorex babaulti* (A) et chez un spécimen d'Idjwi (B).



a Fig. 2. *b*

Pm_4 chez *Saturninia* (d'après Stehlin) (A) et chez *Myosorex babaulti* d'Idjwi (B).

En revanche le protocone est plus largement développé que chez les autres *Soricidæ*, en ce sens que ses ailes enveloppent complètement le Paracone. Ainsi cette troisième molaire, bien qu'atteinte de réduction, montre encore une morphologie presque normale et évidemment primitive.

Il est d'un intérêt certain de mettre en évidence chez les *Soricidæ* le type initial de la dernière molaire maxillaire, jusqu'ici masqué par des réductions. Le cas du *Myosorex* d'Idjwi permet en outre des comparaisons utiles avec, d'une part les Talpidés archaïques tels que les Desmans (*Galemys*) et, d'autre part, les Microchiroptères les moins évolués, tels que *Rhinolophus*.

Ces comparaisons montrent une analogie parfaite dans les trois cas et indiquent que le processus de réduction débute exactement de la même façon : disparition du métastyle et de l'hypocone, réduction de la surface du talon.

Prémolaire mandibulaire Pm_4. — Chez tous les *Soricidæ* à partir de l'Oligocène, nous observons une Pm_4 réduite à un cône, ou plus exactement à un prisme triangulaire qui peut être flanqué sur ses arêtes postérieures d'une cuspide accessoire linguale ou labiale. Cette prémolaire peut donc être uni-, bi- ou tricuspide selon que le processus de réduction est plus ou moins avancé. Par contre, Sthelin a insisté sur le caractère anormal de la Pm_4 de *Saturninia* (Éocène) qui présente un talonide bas mais très développé. Chez les *Soricidæ* actuels, ainsi que les formes fossiles, il semble que toute trace de talonide soit abolie. Ce qui incite certains auteurs à considérer *Saturninia* comme un rameau assez détaché des véritables *Soricidæ*. Or sur le *Myosorex* d'Idjwi, Pm_4 est flanquée sur son bord postéro-externe d'une sorte de promontoire qui se termine par une cuspide obsolète. On peut dire que cette dent, observée sous une orientation convenable, est quadricuspide. Il nous semble qu'on ne puisse interpréter cette cuspide basse que comme le vestige du talonide observé chez *Saturninia*. Semblable état de molarisation sur une prémolaire qui n'appartient pas à la série lactéale est assez aberrant. Toutefois, un fait semblable existe sur la dernière prémolaire définitive de *Solenodon*. C'est sans doute là un caractère, qui viendrait à l'appui de la proposition toute récente de McDowell (2) aux termes de laquelle *Solenodon* ne serait pas un *Tenrecidæ* mais se rapprocherait, ainsi que *Nesophontes*, de la souche des *Soricidæ*.

En tout état de cause la Pm_4 de *Myosorex* d'Idjwi n'est pas seulement une remarquable survivance d'un état antérieur, mais elle permet de rapprocher *Saturninia* des *Soricidæ* classiques en même temps qu'elle confirme la remarquable perspicacité de Sthelin dans la reconstitution du fossile Éocène.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1997 et aussi *Traité de Zoologie*, t. XVII, p. 2215-2217.

(2) *Bull. Ann. Mus. Nat. Hist.*, 115, art. 3, New-York, 1958.

BIOLOGIE. — *L'hermaphrodisme simultané de l'Oniscoïde* Rhyscotoides Legrandi. Note (*) de M. **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

Deux *pulli* de même portée élevés ensemble de la naissance au stade adulte et présentant une croissance identique ont mis bas le même jour, ce qui suppose une fécondation réciproque simultanée. La protérandrie des *Rhyscotidæ* est ainsi suivie d'un hermaphrodisme simultané à partir de la puberté femelle. Ce type de sexualité est jusqu'à présent unique dans l'ordre des Isopodes.

J'ai exposé dans une Note précédente (1) que la parthénogenèse et l'autofécondation étant impossibles chez l'Oniscoïde hermaphrodite *Rhys-*

cotoides Legrandi, une série d'expériences militait en faveur d'un hermaphrodisme alternatif répondant au schéma

phase ♂ → phase ♀ → phase ♂ → phase ♀, ...,

proposé par H. G. Jackson [2]. Mais, étant donné que les deux portions ♂ et ♀ de la gonade sont simultanément actives pendant toute la vie, ce type d'hermaphrodisme ne rend pas suffisamment compte des observations cytologiques [3] : il pouvait s'agir d'un hermaphrodisme simultané rappelant notamment celui des Gastéropodes Opisthobranches et Pulmonés.

Dans le but d'élucider ce problème, une nouvelle série d'expériences a été entreprise. Elle consiste à élever ensemble des individus vierges de même âge ou d'une même portée, à les suivre jusqu'à la gravidité et à les séparer avant la mise bas.

Les possibilités de réussite de cette expérience sont considérablement limitées par le très faible nombre des *pulli* à chaque portée — quatre au maximum —, et par la très forte mortalité en élevage. Cependant trois cas ont été observés.

a. La ♀ gravide n° **160** mit bas quatre *pulli* le 25 octobre 1956 qui furent élevés deux à deux. Un seul couple (n^{os} **160** A et B) a pu être observé jusqu'au stade adulte. Les deux individus repérés gravides et séparés aussitôt, ont mis bas le même jour (14 avril 1957). Le n° **160** A donna un *pullus* et le n° **160** B, deux *pulli*, à l'âge de 5 mois 21 jours. Mesurés deux jours après la mise bas ils présentaient la même taille : L = 3,9 mm. Leur mue postparturielle eut lieu le même jour (22 avril 1957).

b. Deux individus, les n^{os} **201** et **202** avaient la même taille L = 2,2 mm le 28 mars 1957; leur septième paire de péréiopodes était fonctionnelle et leur apophyse génitale et endopodites de la première paire de pléopodes rudimentaires. Ils se trouvaient dans leur quatrième intermue, à un stade prépubéral ♂ et ♀. Élevés ensemble, ils furent repérés gravides le 26 juillet 1957 et isolés aussitôt. Le n° **201** donna trois *pulli* le 28 juillet et le n° **202**, un *pullus* le même jour. Le n° **202** fit sa mue postparturielle le 3 août et le n° **201** le 5 août 1957.

c. Deux *pulli*, les n^{os} **225** et **226**, furent élevés ensemble le 29 mars 1957. A cette date ils avaient six paires de péréiopodes fonctionnels et leur taille L = 1,8 mm; la septième paire est apparue mais non fonctionnelle; ils se trouvaient dans leur deuxième intermue. Devenus gravides simultanément le 9 août 1957, ils furent séparés aussitôt et mirent bas le même jour, 17 août 1957. Le n° **225** donna quatre *pulli* et le n° **226**, trois *pulli*. Ils firent leur mue postparturielle le même jour, 28 août 1957.

Les conditions d'élevage — température, humidité, habitat —, furent les mêmes pour tous les individus.

L'identité des intervalles s'écoulant entre la mise bas et la mue postparturielle de chaque conjoint permet de conclure à une identité de cycle sexuel.

Ces résultats doivent faire conclure à une fécondation réciproque où chaque individu fonctionne à la fois comme ♂ et ♀, sinon en même temps, du moins à quelques jours d'intervalle; il s'agit donc d'un hermaphro-

disme simultané. On doit donc substituer au schéma proposé par H. G. Jackson de la vie sexuelle des Rhyscotidæ :

phase ♂ → phase ♀ → phase ♂ → phase ♀, ...,

le schéma suivant : phase ♂ initiale (de L = 2,7 à L = 3,3 mm) puis hermaphrodisme simultané à partir de la puberté ♀ (L = 3,5 mm).

Ce type d'hermaphrodisme, différent de l'hermaphrodisme protérandrique successif étudié chez *Hemioniscus balani* (Épicaride) par Caullery et Mesnil (4), chez *Anilocra physodes* (Cymothoadien) par P. Mayer (5), G. Montalenti (6), J. J. Legrand (7), apparaît comme un cas jusqu'à présent unique dans l'ordre des Isopodes.

(*) Séance du 27 octobre 1958.
(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3181.
(2) *Quart. J. Micr. Sc.*, 71, 1928, p. 527-539.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1087.
(4) *Bull. Biol. France-Belgique*, 34, 1901, p. 316-362.
(5) *Mitth. Zool. Stat. Neapel*, 1, 1878, p. 165-179.
(6) *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 18, 1941, p. 337-394.
(7) *Arch. Zool. exper.*, 89, 1952, p. 1-56.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *La potentialité d'émigration cellulaire en culture de tissus ovariens de Lépidoptères.* Note (*) de M. **Constantin Vago** et Mme **Suzette Chastang**, présentée par M. Clément Bressou.

Pendant plusieurs années, les résultats de culture de tissus d'insectes se sont limités à l'obtention de l'émigration plus ou moins temporaire de fibroplastes, à partir de certains tissus et particulièrement d'ovaire (1), (3), (4). Si à l'heure actuelle des recherches sur la dispersion des cellules en couches monocellulaires sont en cours, le maintien de telles cultures pendant longtemps n'a pu être obtenu jusqu'à ce jour.

Il était cependant souhaitable, en particulier en vue d'études virologiques *in vitro*, de réaliser la culture de cellules pendant une assez longue période avec conservation du métabolisme de celles-ci.

Tout récemment, nous avons obtenu des repiquages répétés de cellules, ce qui a permis la prolongation des cultures (2).

Mais un autre procédé de culture prolongée de cellules ovariennes pouvait être envisagé. Ainsi, nous avons observé dans les milieux isotoniques à base de glucide, d'hydrolysat de lactalbumine et d'hémolymphe précipitée (3) qu'après l'accumulation de cellules émigrées, certains fibroblastes restent à la surface des explants sans se transformer en fibroblastes

libres. Nous avons pensé alors à séparer l'explant des cellules déjà émises en le transportant dans un milieu frais.

Au cours de tels renouvellements, le fragment de tube ovarique se maintient en survie pendant plusieurs mois ainsi qu'en témoigne la conservation des mouvements de contraction [3].

L'explant d'ovaire de chrysalide de *Bombyx mori* L. cultivé en gouttes pendantes combinées avec microtubes (transfert et renouvellement aseptiques du milieu facilités) émet, quelques heures après la mise en culture, des cellules fusiformes qui déjà au bout de 12 h s'accumulent autour de l'explant. Ensuite, des cellules de plus en plus nombreuses se fixent et s'étalent à la surface de la lamelle sous forme de fibroblastes. On observe alors des mitoses et lorsque le nombre des cellules devient important, l'émigration s'affaiblit.

Les explants débarrassés par leur transfert, des cellules qui les entourent, continuent à émettre des fibroblastes de la même façon bien qu'avec une intensité diminuée. Cette émission peut être assurée pendant plus de quatre mois sans que la faculté d'émigration des cellules soit épuisée.

Ces observations soulignent la possibilité d'assurer une survie « active » des tissus d'Insectes *in vitro* pendant une période relativement longue.

Cette survie active paraît liée à la continuation, même pendant la période précédant l'émigration, du métabolisme des cellules composant le tissu. Des divisions cellulaires ont lieu au sein de l'explant.

Ces faits sont particulièrement intéressants en vue d'études virologiques ou d'études concernant la transmission intracellulaire de certains virus. En effet, la mise en évidence de la longue durée de l'activité des cellules d'un explant d'ovaire de Lépidoptère permet de suivre des processus de pathogénèse virusale *in vitro* pour lesquels la durée de vie des cellules déjà émigrées serait insuffisante.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) W. Trager, *J. Exptl. Med.*, 51, 1935, p. 501.

(2) C. Vago et S. Chastang, *Experientia*, 14, 1958, p. 110.

(3) C. Vago et S. Chastang, *Experientia* (en cours d'impression), 1958.

(4) S. S. Wyatt, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 841.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Cytopathologie, Station d'Alès.*)

BIOCHIMIE. — *La constitution de six acides aldobiuroniques extraits d'un hydrolysat partiel de bois de Pin maritime des Landes* (Pinus Pinaster *Soland. subsp.* P. maritima *Fieschi et Gaussen*). Note de MM. **Adrien Roudier** et **Lucien Eberhard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La constitution de six acides aldobiuroniques extraits d'un hydrolysat partiel de bois de Pin maritime des Landes est établie. Un de ces acides s'est formé par épimérisation au cours des traitements. La nature d'une différence précédemment signalée entre les hémicelluloses des bois et celles des pailles est précisée.

Dans un travail préliminaire (1), nous avions réussi à séparer, par une méthode chromatographique nouvelle, douze dérivés uroniques différents à partir d'un hydrolysat partiel de bois de Pin maritime des Landes. Nous avons pu étabir la constitution des six acides aldobiuroniques B à D_4. Ce travail a été effectué par : 1° la mesure de certaines constantes physiques de ces acides et la comparaison avec celles de corps connus; 2° la réaction sur papier avec le chlorure de triphényle-2.3.5 tétrazolium en solution alcaline (réactif de Wallenfels) (2); 3° la réduction de l'ester-oside méthylique par le borohydrure de potassium suivie de l'hydrolyse et de l'identification chromatographique et électrophorétique sur papier des produits de cette hydrolyse; 4° la méthylation complète (quatre traitements par le sulfate de méthyle et la soude puis quatre traitements par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent; extraction chloroformique des produits méthylés); 5° la réduction, par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther anhydre, du produit complètement méthylé, suivie de l'hydrolyse et de l'identification des produits d'hydrolyse (mesure des constantes physiques, comparaison chromatographique et électrophorétique sur papier avec des produits connus, réaction de Wallenfels, préparation de dérivés cristallisés connus).

Solvants chromatographiques utilisés : *a.* acétate d'éthyle-acide acétique-acide formique-eau (9:1,5:0,5:2 en volumes); *b.* acétate d'éthyle-pyridine-eau (5:2:5 en volumes); *c.* butanol-éthanol-eau (4:1:5 en volumes); *d.* butanol-pyridine-eau (9:2:2 en volumes). Les R_G par rapport au tétraméthylglucose indiqués ci-dessous ont été mesurés avec le solvant *c* sur papier Whatman n° 1 à 20° ± 1° C.

Conditions de l'électrophorèse sur papier : 1° tampon borate-soude (Sørensen) pH 10; 15 V/cm; 1 h 3/4 (M_G par rapport au glucose); 2° tampon phosphate M/15; pH 8,02; 15 V/cm; 1 h 3/4 (M_{ga} par rapport à l'acide galacturonique). Dans les deux cas, le papier est immergé dans le monochlorobenzène pendant l'électrophorèse et la correction de l'effet de l'électroendosmose est effectuée.

Les résulats obtenus sont les suivants :

B : α-O-(*D-galacturonopyranosyle*)-2 *L-rhamnopyranose* $C_{12}H_{20}O_{11}$: $[\alpha]_D^{20°}+62,2°$ (sel de Ba, $c=1,57$ dans l'eau), $+76°$ (acide, $c=1,08$ dans l'eau); $M_G=0,68$; $M_{ga}=0,71$; équivalent acidimétrique : 278 (th. 340); Wallenfels négatif; réduction et hydrolyse → galactose ($R_G=0,11$; $M_G=1,0$) et rhamnose ($R_G=0,38$; $M_G=0,44$). *Produit de la méthylation complète* : $[\alpha]_D^{20°}+100°$ ($c=3,8$ dans l'eau); réduction et hydrolyse → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-galactose ($R_G=0,73$; $M_G=0,00$; Wallenfels négatif) et di-*O*-méthyle-3.4 L-rhamnose ($R_G=0,90$; $M_G=0,35$; Wallenfels positif).

C : α-O-(*mono-O-méthyle-4 D-glucuronopyranosyle*)-2 *D-xylopyranose* $C_{12}H_{20}O_{11}$: $[\alpha]_D^{20°}+94,2°$ ($c=1,2$ dans l'eau); $M_G=0,80$; $M_{ga}=0,75$; MeO % $=8,52$ (th. 9,1); Wallenfels négatif; réduction et hydrolyse → mono-*O*-méthyle-4 glucose ($R_G=0,32$; $M_G=0,36$; Wallenfels positif) et xylose ($R_G=0,25$; $M_G=1,02$; Wallenfels positif). *Méthylation complète, réduction et hydrolyse* → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-glucose ($R_G=0,88$; $M_G=0,00$; Wallenfels négatif) et di-*O*-méthyle-3.4 D-xylose ($R_G=0,77$; $M_G=0,39$; Wallenfels positif). *Méthylation complète, réduction, nouvelle méthylation par* ICH_3 *et* Ag_2O, *hydrolyse* → tétra-*O*-méthyle-2.3.4.6 D-glucose cristallisé (F 77°; $[\alpha]_D^{20°}+73°,5$ ($c=2,87$ dans l'eau); $R_G=1,00$) et di-*O*-méthyle-3.4 D-xylose [lactone cristallisée : F 65-66°, $[\alpha]_D^{20°}-57,5°$ (5 mn) → $-22°,2$ (48 h) ($c=1,14$ dans l'eau)].

D_1 : β-O-(*D-glucuronopyranosyle*)-6 *D-galactopyranose* $C_{12}H_{20}O_{12}$: $[\alpha]_D$ très faible; $M_G=1,0$: $M_{ga}=0,80$; Wallenfels positif; réduction et hydrolyse → glucose ($R_G=0,14$; $M_G=1,00$) et galactose. *Méthylation complète, réduction et hydrolyse* → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-glucose ($R_G=0,88$) et tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-galactose ($R_G=0,73$).

D_2 : α-O-(*D-galacturonopyranosyle*)-4 *D-xylopyranose* $C_{11}H_{18}O_{11}$: $[\alpha]_D^{20°}+67°$ ($c=0,37$ dans l'eau); $M_G=0,75$; $M_{ga}=0,75$; Wallenfels positif; réduction et hydrolyse → galactose et xylose. *Produit de la méthylation complète* cristallisé : MeO % $=51,8$ (th. 51,2); $[\alpha]_D^{20°}+78°$ ($c=2,25$ dans l'eau); réduction et hydrolyse → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-galactose et di-*O*-méthyle-2.3 D-xylose ($R_G=0,80$; $M_G=0,00$; Wallenfels négatif).

D_3 : α-O-(*D-glucuronopyranosyle*)-2 *D-xylopyranose* $C_{11}H_{18}O_{11}$: $[\alpha]_D^{20°}+37°$ ($c=3,76$ dans l'eau, sirop impur); Wallenfels négatif; réduction et hydrolyse → glucose et xylose. *Méthylation complète, réduction et hydrolyse* → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-glucose et di-*O*-méthyle-3.4 D-xylose.

D_4 : α-O-(*mono-O-méthyle-4 D-glucuronopyranosyle*)-2 *D-lyxopyranose* $C_{12}H_{20}O_{11}$: $[\alpha]_D^{20°}+60,5°$ ($c=2,0$ dans l'eau); $M_G=0,75$; $M_{ga}=0,80$; Wallenfels négatif; réduction et hydrolyse → mono-*O*-méthyle-4 D-glucose et lyxose ($R_G=0,27$; $M_G=0,77$). *Méthylation complète réduction et hydrolyse* → tri-*O*-méthyle-2.3.4 D-glucose et di-*O*-méthyle-3.4 D-lyxose ($R_G=0,71$; $M_G=0,55$; Wallenfels positif).

Parmi les acides aldobiuroniques précédents, seul C a déjà été signalé dans les hydrolysats de bois. B, D_1 et D_3 ont déjà été rencontrés dans ceux de produits naturels divers (gommes, mucilages, hémicelluloses de végétaux annuels). D_2 et D_4 n'ont encore jamais été mentionnés.

D_4 ne provient pas directement d'une structure existant dans la molécule des hémicelluloses. Il s'est produit par épimérisation de C au cours de la neutralisation (par CO_3Ba à chaud) de l'hydrolysat ou de sa chromatographie sur résine Amberlite IR 4 B. Nous avons provoqué directement cette épimérisation en abandonnant pendant treize jours, à la température ambiante, 565 mg de sel de baryum de C dans 10 ml d'eau de chaux. La chromatographie quantitative sur papier (solvant *a*), après neutralisation, nous a montré qu'approximativement 1/3 de C s'était alors transformé en D_4 [identifié par son comportement chromatographique, sa réduction par BH_4K suivie d'hydrolyse donnant du mono-*O*-méthyl-4 D-glucose et du lyxose ($M_G = 0,77$) et son $[\alpha]_D^{20°} + 61,4°$ ($c = 1,22$ dans l'eau)]. Inversement D_4 traité par l'eau de chaux redonne C dans les mêmes conditions. On peut comparer cette épimérisation à celle qui a été signalée tout récemment ([3]) par Kuhn, Baer et Gauhe pour l'α-*O*-(-L-fucopyranosyle)-2 D-galactopyranose.

La connaissance de la constitution de D_2 et de D_3 permet de préciser la nature de la différence qui avait été constatée précédemment par l'un de nous ([4]), simplement par chromatographie sur papier, entre la constitution des hémicelluloses des pailles et celles des bois. Chez les premières, les restes d'acides uroniques non monométhylés sont principalement des restes d'acide glucuronique reliés au xylose par des liaisons $\alpha - 1.2'$ (et non $\alpha - 1.3'$ comme il avait été indiqué d'après C. T. Bishop) (acide D_3 = acide II beaucoup plus abondant que D_2 = acide III*a*) alors que dans les secondes, il s'agit surtout de restes d'acide galacturonique reliés au xylose par des liaisons $\alpha - 1.4'$ (acide D_2 = acide III*a* beaucoup plus abondant que D_3 = II).

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2012; *Tappi*, 38, 1955, p. 756 A; *Actes 74e Congrès A. F. A. S.*, Caen, 1955 (1958), p. 140-155.

([2]) Cette réaction ne se produit avec les monoses et les oligosides que si les —OH 1 et 2 de l'extrémité réductrice sont libres. Nous avons pu le vérifier sur toute une série de produits synthétiques (*cf.* Bell et Dedonder, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2870; Feingold, Avigad et Hestrin, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 356).

([3]) *Lieb. Ann.*, 611, 1958, p. 242.

([4]) A. Roudier, *Thèse*, Paris, 1954 (1955), p. 78-80 et cliché XI.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée; Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses.*)

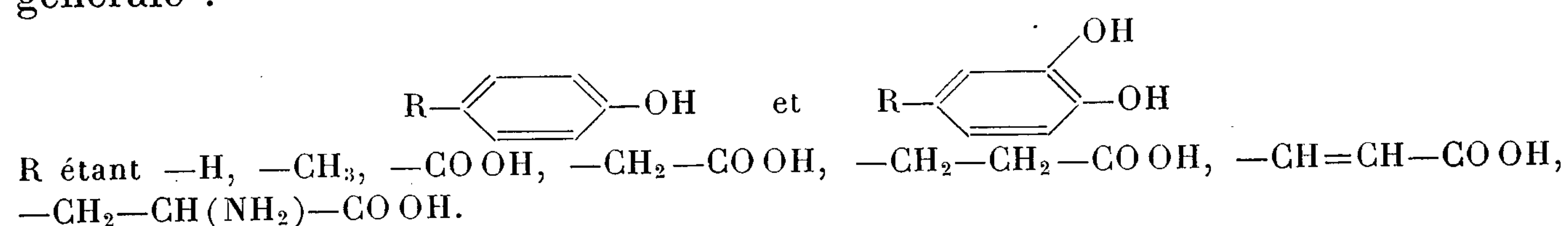
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'activité des monophénols comme transporteurs permettant l'oxydation de l'acide ascorbique par la tyrosinase.* Note de M. **Joseph Neumann**, Mlle **Geneviève Lehongre**, Mlle **Gilberte Legrand** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Robert Courrier.

L'intérêt de l'oxydation biochimique de l'acide ascorbique résulte du fait que cette oxydation a pu être reliée au métabolisme oxydatif des glucides [1]. L'acide ascorbique-oxydase, la laccase, le système cytochrome-cytochrome-oxydase et le système orthodiphénol-polyphénoloxydase peuvent la réaliser en présence d'oxygène.

Cependant, il a été montré précédemment [2], [3] que l'aptitude des flavonoïdes dihydroxylés en 3'.4' à constituer avec la tyrosinase un tel système oxydant l'acide ascorbique dépend de la structure de leur molécule et que certains flavonoïdes ne portant qu'un seul —OH sur le cycle B possèdent une forte activité. Ces résultats ont rendu nécessaire la recherche de l'activité éventuelle de monophénols plus simples et la comparaison de cette activité avec celle des orthodiphénols correspondants.

La tyrosinase a été préparée suivant une technique très voisine de la précédente [2] à partir des parties non pigmentées du chapeau de champignon de couche (*Psalliota hortensis* Cke), forme blanche. L'enzyme oxyde le phénol et le pyrocatéchol, le *p*-crésol et l'homocatéchol; il n'oxyde pas l'hydroquinone et la *p*-phénylènediamine ni l'acide ascorbique. Son activité a été déterminée en mesurant la vitesse d'absorption de l'oxygène, au cours de la phase linéaire de la réaction, par 10^{-5} mol-g de *p*-crésol ou d'homocatéchol en solution dans le tampon véronal-acide chlorhydrique-acétate de sodium [4] de pH 6,2 (Mc Ilvaine) en présence de 0,125 mg d'enzyme (poids sec) (*fig.* 1) (volume, 2,25 ml dont 0,3 ml d'alcool éthylique; température, 30° C). Le Q_{O_2} de la préparation était, avec le *p*-crésol, de 2 000 et, avec l'homocatéchol, de 3 980 [5].

L'activité des phénols comme transporteurs susceptibles d'assurer l'oxydation de l'acide ascorbique a été recherchée par la technique manométrique. Les mélanges comprenaient 10^{-5} mol-g d'acide ascorbique, 2.10^{-7} mol-g de l'un des composés phénoliques et 0,125 mg d'enzyme (poids sec), dans le tampon de pH 6,2 [volume, 2,25 ml dont 0,3 ml d'alcool éthylique [6]; température, 30° C]. Les phénols étudiés avaient la structure générale :



R étant —H, $—CH_3$, —COOH, $—CH_2—COOH$, $—CH_2—CH_2—COOH$, —CH=CH—COOH, $—CH_2—CH(NH_2)—COOH$.

Les résultats sont représentés figure 2. Tous les phénols étudiés se révèlent plus ou moins aptes à la constitution d'un système oxydant

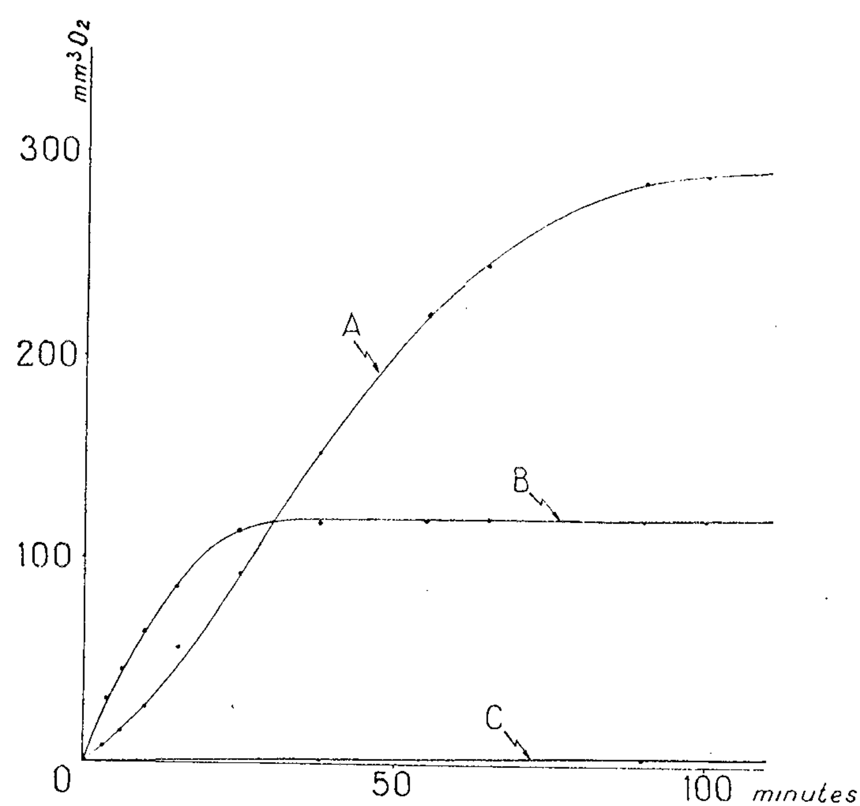


Fig. 1. — Absorption d'oxygène en présence de 0,125 mg de tyrosinase, A par 10^{-5} mol-g de *p*-crésol, B par 10^{-5} mol-g d'homocatéchol, C par 10^{-5} mol-g d'acide ascorbique.

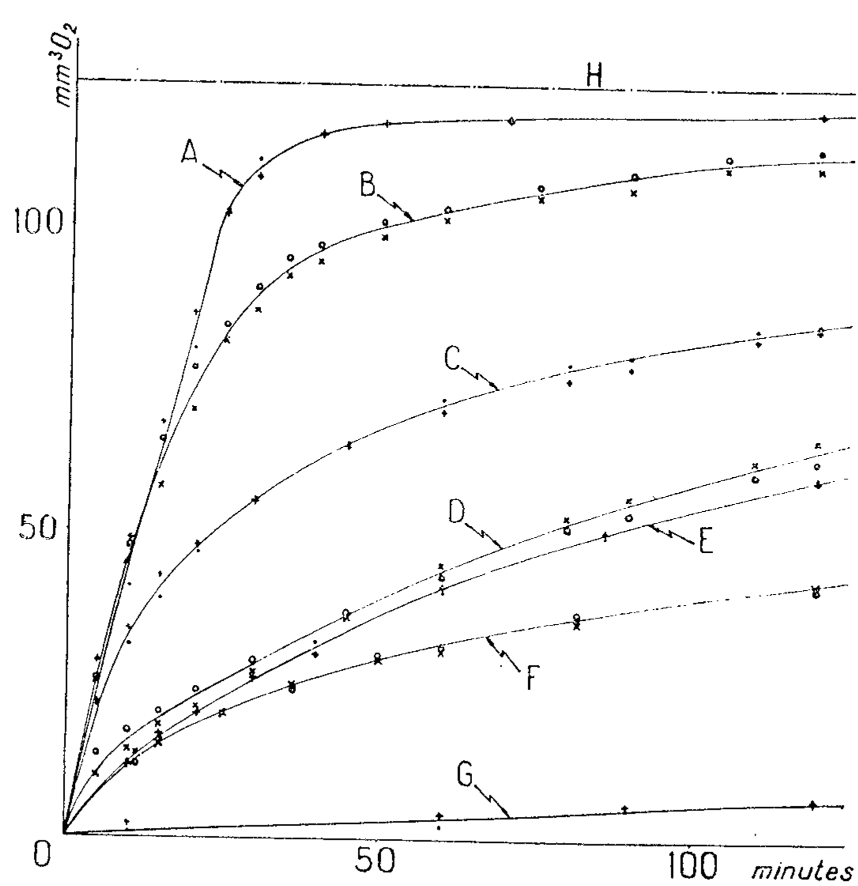


Fig. 2.

Fig. 2. — Absorption d'oxygène par le système tyrosinase-acide ascorbique (10^{-5} mol-g) comprenant 2.10^{-7} mol-g de différents mono et orthodiphénols.

A { ●●●● phénol, ++++ pyrocatéchol;

B { ○○○○○ *p*-crésol, ××× homocatéchol;

C { ●●●● acide *p*-hydroxyphénylpropionique, ++++ acide dihydroxy-3.4 phénylpropionique;

D { ○○○○○ acide *p*-hydroxycoumarique, ××× acide dihydroxy-3.4 coumarique;

E { ●●●● acide *p*-hydroxyphénylacétique, ++++ acide dihydroxy-3.4 phénylacétique;

F { ○○○○○ tyrosine, ××× dihydroxy-3.4 phénylalanine;

G { ●●●● acide *p*-hydroxybenzoïque, ++++ acide dihydroxy-3.4 benzoïque;

H 1/2 molécule d'O_2 par molécule de substrat.

l'acide ascorbique. Le phénol, le pyrocatéchol, le *p*-crésol, l'homocatéchol assurent les plus grandes vitesses initiales. Avec les composés phénoliques acides, la vitesse initiale est décroissante dans l'ordre suivant : acides (*p*-hydroxy, ou dihydroxy-3.4) phénylpropioniques, -cinnamiques, -phénylacétiques. Les acides *p*-hydroxybenzoïque et dihydroxy-3.4 benzoïque sont très peu actifs. Avec les acides aminés, tyrosine et dihydroxy-3.4 phénylalanine, cette vitesse est nettement plus petite qu'avec les acides correspondants : *p*-hydroxyphénylpropionique et dihydroxy-3.4 phénylpropionique. Lorsque le système est constitué avec le phénol ou le pyrocatéchol l'oxydation se poursuit avec une vitesse constante jusqu'à ce que 80 % de l'acide ascorbique soient oxydés. Avec les phénols substitués les courbes s'infléchissent plus rapidement, ce qui révèle une inactivation progressive du système tyrosinase-phénol.

Les différences de vitesse initiale suivant la nature des substituants apparaissent, dans le cas des orthodiphénols, comme la conséquence directe de différences dans leur oxydabilité par la tyrosinase (catécholase), car on peut penser que la réaction entre les diverses orthoquinones et l'acide ascorbique est toujours très rapide ([7]). L'expérience ne permet pas de connaître les raisons de l'inactivation progressive du système qu'on peut observer avec la majorité des phénols étudiés. Il apparaît cependant que cette inactivation concerne l'activité catécholasique puisqu'elle se révèle de la même manière avec les monophénols et avec les diphénols et que la réaction catécholasique est commune aux deux mécanismes ([8]). La figure 2 montre que la marche de l'oxydation est, dans les conditions décrites, exactement la même lorsque le système est constitué à l'aide d'un monophénol ou lorsqu'il comprend l'orthodiphénol correspondant (mêmes substituants en position 4). Ce fait oblige à admettre que l'hydroxylation des monophénols les transformant en orthodiphénols (activité de crésolase) en présence d'oxygène et d'acide ascorbique ([7]), ([9]) est réalisée, chez tous les phénols étudiés, avec une vitesse au moins égale à celle de l'oxydation des composés orthodiphénoliques correspondants (activité de catécholase).

Ces résultats, comme ceux qui ont été obtenus avec les flavonoïdes hydroxylés ([2]), ([3]), montrent que les monophénols peuvent être de très efficaces transporteurs, capables d'assurer l'oxydation de l'acide ascorbique par la tyrosinase. Avec la tyrosinase étudiée et dans les conditions décrites, l'activité des monophénols est la même que celle des orthodiphénols correspondants.

([1]) W. O. JAMES, *Plant Respiration*, Clarendon Press, Oxford, 1953, p. 198.

([2]) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Qualitas Plantarum et Materiæ Vegetabiles*, 3-4, 1958, p. 508.

(3) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Résumé des communications du IVe Congrès International de Biochimie*, Vienne, 1958, p. 60.

(4) Dans ce tampon préparé avec des produits recristallisés et de l'acide chlorhydrique purifié par distillation, l'autoxydation de l'acide ascorbique est négligeable.

(5) Millimètres cubes d'oxygène par milligramme de préparation sèche d'enzyme et par heure.

(6) L'alcool est introduit pour permettre la dissolution de certains phénols. La présence de ce solvant ne modifie pas les résultats (2).

(7) L. P. KENDAL, *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 442.

(8) Les composés phénoliques capables de constituer des systèmes d'activité permanente seraient seuls susceptibles de jouer un rôle dans le transport des électrons *in vivo*.

(9) R. C. KRUEGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5582.

(*Laboratoire de Chimie Agricole et Biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des sucres. Action de la pyridine.* Note de Mme **ANDRÉE DE GRANDCHAMP-CHAUDUN**, présentée par M. René Fabre.

La pyridine diminue la vitesse de mutarotation des sucres réducteurs, glucose, fructose, galactose, maltose, et déplace le pouvoir rotatoire limite dans un sens qui dépend du sucre. La variation de $[\alpha]_D$ est réversible par simple dilution aqueuse. La technique chromatographique permet d'affirmer que la pyridine ne provoque aucune épimérisation des sucres étudiés.

L'étude de l'influence du solvant sur la mutarotation des sucres conduit à envisager deux cas, selon que le solvant agit simplement en modifiant la proportion relative des formes α et β qui coexistent en solution une fois l'équilibre optique réalisé, ou bien qu'il transforme profondément la molécule du sucre en donnant naissance à un ou plusieurs de ses dérivés. Au premier groupe de solvants appartiennent les mélanges d'eau et de divers alcools, les solutions de sels neutres; dans le second groupe, se place l'acide formique qui donne à froid avec les sucres réducteurs plusieurs esters formiques de ces sucres.

Nous nous sommes proposé de rechercher dans quelle catégorie il convient de ranger le pyridine dont certains auteurs ont signalé une action sur le pouvoir rotatoire de divers sucres (1).

Nous adressant, comme dans nos précédentes expériences, à trois oses, glucose, fructose, galactose, et à un oside réducteur, le maltose, nous avons suivi les variations au cours du temps du pouvoir rotatoire de ces sucres dissous dans la pyridine pure.

Voici les résultats obtenus :

A. — *Glucose :* 5 g pour 100 ml, $t = 21^o$.

Temps (en 1/2 h).	$[\alpha]_D$.
1	+ 98°,6
2	95,4
3	93,9
4	92,6
5	91,3
6	90,3
7	89,4
10	87,6
48 (1j)	72,0
96 (2j)	70,1
192 (4j)	69,3
384 (8j)	69,3

B. — *Fructose :* 5 g pour 100 ml, $t = 20^o$.

Temps (en 1/4 d'h.).	$[\alpha]_D$.
1	−121°,2
2	104,0
3	90,7
4	80,0
5	72,2
6	66,1
7	60,7
9	53,3
11	48,0
96 (1j)	41,3
192 (2j)	41,3

C. — *Galactose :* 2 g pour 100 ml, $t = 22^o$.

Temps (en 1/4 d'h.).	$[\alpha]_D$.
1	+108°,8
2	95,1
3	84,6
4	78,0
6	71,3
8	67,5
12	64,2
24	60,8
48	59,2
96 (1j)	59,2

D. — *Maltose :* 2 g pour 100 ml, $t = 22^o$.

Temps (en 1/4 d'h.).	$[\alpha]_D$.
1	+ 99°,4
2	104,3
3	107,2
5	110,1
9	112,8
18	114,2
48	115,6
96 (1j)	117,0
288 (3j)	117,0

En solutions aqueuses et dans les mêmes conditions, on obtient pour les pouvoirs rotatoires limites les chiffres suivants (en degrés) :

Glucose	+ 52,5	après 7 h
Fructose	− 92,1	» 1 h
Galactose	+ 80,5	» 6 h
Maltose	+135,6	» 9 h

On voit donc que, dans la pyridine :

1° l'équilibre optique est atteint plus lentement que dans l'eau;

2° le pouvoir rotatoire limite est déplacé dans un sens qui dépend du sucre étudié, sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, sens des arcs décroissants pour le galactose et le maltose.

Par ailleurs, le pouvoir rotatoire limite est indépendant de la concen-

tration du sucre (entre 0,5 et 6 g %) et le phénomène est totalement réversible par simple dilution aqueuse.

Enfin, la vitesse de migration des sucres étudiés (chromatographie descendante sur papier) est la même, que le sucre ait été dissous dans la pyridine ou dans l'eau.

Ces résultats sont identiques à ceux que nous avions observés pour les mélanges d'eau et de divers alcools : méthylique, éthylique, propylique, isopropylique (²). La pyridine agit donc simplement en modifiant la proportion relative des formes α et β une fois réalisé l'équilibre optique des solutions, *sans provoquer, dans les conditions opératoires réalisées, la moindre épimérisation des sucres étudiés.*

(¹) BROWNE et ZERBAN, *Sugar Analysis*, p. 281.

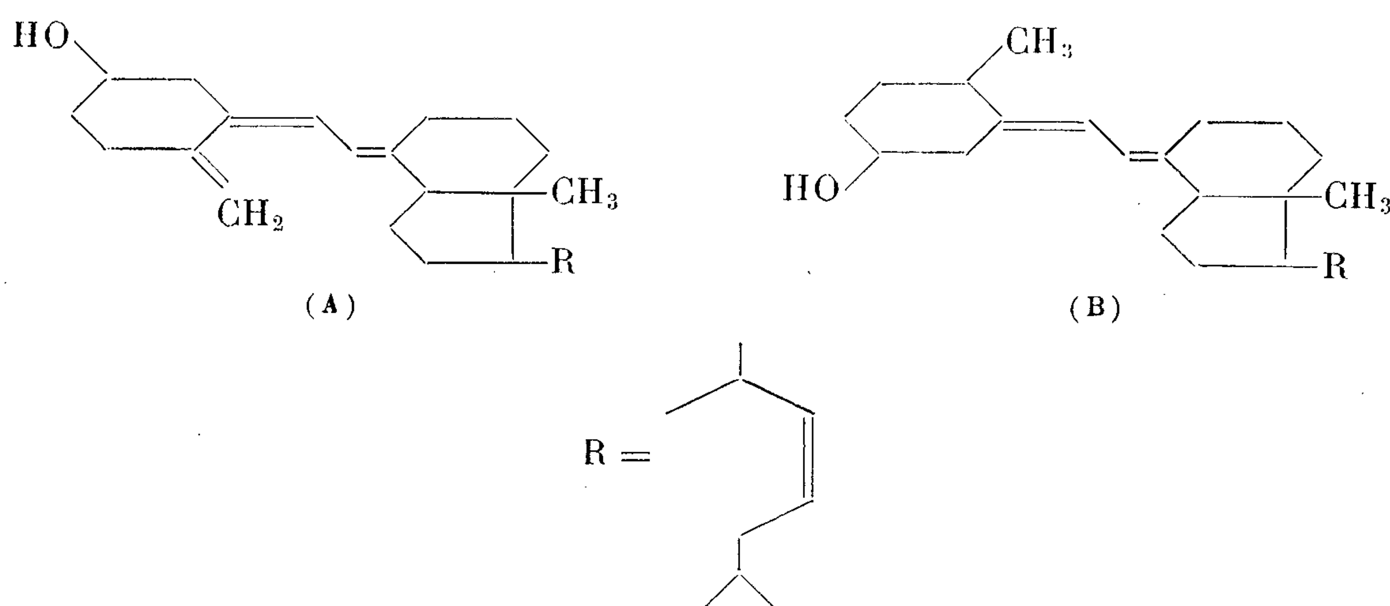
(²) A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 321 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 887.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une dihydrovitamine* D_3.

Note de Mlle **DENISE BILLET**, présentée par M. René Fabre.

Préparation par hydrogénation en milieu éthéré au moyen du sodium et d'une amine secondaire d'un produit dénué de propriétés hypercalcémiantes.

Plusieurs dérivés dihydrogénés de la vitamine D_2 ou calciférol-2 (A) ont été obtenus et déjà décrits antérieurement (¹), (²), (³), (⁴).



Ces dérivés sont des diènes, isomères du dihydrotachystérol-2 (B) dont les propriétés hypercalcémiantes ont trouvé de larges applications en thérapeutique. Grâce à leurs propriétés chimiques, spectrographiques et biologiques, ces isomères ont pu être différenciés et ont reçu les désignations suivantes : dihydrovitamine D_2 I, dihydrovitamine D_2 II, dihydro-

tachystérol-2, dihydrovitamine D_2 IV, dihydrovitamine D_2 V, dihydrovitamine D_2 VI.

Ces substances ont été obtenues par des procédés d'hydrogénation différents, mais le plus souvent il ne se forme pas un diène unique et il existe presque toujours un mélange d'isomères dans la résine d'hydrogénation; de plus, les produits obtenus sont à l'état d'huiles et le plus souvent instables. Il est donc nécessaire de recourir à la préparation de dérivés susceptibles de cristalliser (3.5-dinitrobenzoates, phénylazobenzoates) et de saponifier ceux-ci pour obtenir l'alcool diénique pur.

Dans la série de la vitamine D_3 ou calciférol-3, le nombre de dérivés dihydrogénés préparés est plus restreint. Le dihydrotachystérol-3 a principalement été étudié en raison de l'intérêt physiologique de son homologue de la série 2. Ce diène a été, en effet, préparé par V. Werder [5], puis Van de Vliervoet [6], [7]; cet auteur a également obtenu et identifié les dihydrovitamines D_3 I [7] et D_3 II [6]; un autre isomère, mentionné par C. Baron [8], [9] et dénommé par lui sécocholestérol prendrait naissance à partir du cholestérol ou de la vitamine D_3.

Nous avons étudié l'hydrogénation de la vitamine D_3 [10] en milieu éthéré au moyen du sodium et d'une amine secondaire. Utilisant la N-méthylaniline [11], selon la technique décrite par P. Westerhof [3] pour la vitamine D_2, nous avons obtenu, après traitement et purification par le 3.5-dinitrobenzoate, un produit huileux, dont le spectre ultraviolet mesuré dans l'éther, diffère des spectres ultraviolets des isomères jusqu'ici étudiés : λ_{max} : 243,5 mμ ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 600); λ_{max} : 250 mμ ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 608).

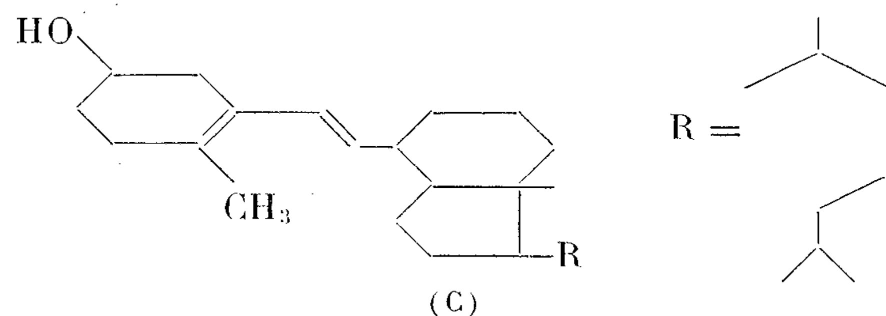
Le spectre infrarouge du produit, mesuré par évaporation de la solution chloroformique sur lame de sel gemme dénote l'absence de bande méthylénique à 985-995 cm^{-1}, indiquant qu'il n'y a plus de vitamine D_3 non transformée — l'absence d'une bande carbonyle, témoignant que le produit ne s'est pas oxydé (bande fréquemment observée dans les spectres infrarouges de ces diènes). La présence d'une bande à 956 cm^{-1} montre une double liaison 6.7-éthylénique en position trans, et la présence d'une autre bande à 1035 cm^{-1} est caractéristique d'un groupe C_3—OH en position équatoriale.

Des hydrogénations partielles de la vitamine D_3 effectuées à l'aide du nickel Raney (catalytique) ou lithium en milieu ammoniac liquide, ne nous ont pas permis d'obtenir ce dérivé. Il semble donc s'agir d'un isomère nouveau qui, à notre connaissance, n'a pas encore été mentionné.

Ajoutons que la même technique de réduction, appliquée à la vitamine D^2 avait permis à P. Westerhof [3] de préparer un diène dont les constantes spectrographiques diffèrent légèrement des nôtres et pour lequel cet auteur a proposé la formule (C), rendant compte du système de doubles-liaisons conjuguées mises en évidence par le spectre ultraviolet,

système qui diffère de ceux des autres dihydrovitamines D_2 obtenues antérieurement.

Il ne semble pas, d'après les essais, biologiques réalisés jusqu'ici que ce dérivé soit doué de propriétés hypercalcémiantes comme son isomère le dihydrotachystérol-3.



(C)

(1) A. Windaus, O. Linsert, A. Lüttringhaus et G. Weidlich, *A.*, **492**, 1932, p. 226.
(2) F. V. Werder, *Z. Phys. Chem.*, **260**, 1939, p. 119.
(3) P. Westerhof et J. A. Keverling Buisman, *R.*, **76**, 1957, p. 679-688.
(4) K. Schubert, *Bioch. Z.*, **327**, 1956, p. 507-514; **328**, 1956, p. 199-215.
(5) F. V. Werder, *Naturwiss.*, **43**, 1956, p. 380.
(6) J. L. J. V. de Vliervoet, P. Westerhof, J. A. Keverling Buisman et E. Havinga, *R.*, **75**, 1956, p. 1180-1186.
(7) V. de Vliervoet, *Thèse*, Leiden, 1956.
(8) C. Baron et N. Le Boulch, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 300.
(9) C. Baron, *Thèse Doctorat*, Paris, 1956.
(10) Vitamine D_3 cristallisée Philips-Roxane.
(11) Opération effectuée sous courant d'azote, à l'abri de la lumière.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Protéolyse de la caséine par la présure. Application de la méthode potentiométrique à* pH 7. Note (*) de M. **Jean Garnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En utilisant un pH-mètre très stable et très sensible, la méthode potentiométrique à pH constant a pu être appliquée à l'étude de la protéolyse de la caséine totale par la présure cristallisée. Au cours de la phase spécifique d'action de la présure, environ $1,5.10^{-6}$ mole H^+ par gramme de caséine totale ont été titrées à pH 6,95.

L'activité protéolytique de la présure a été longtemps mise en doute : en effet, la protéolyse est particulièrement minime et, de ce fait, les procédés ordinaires d'étude des protéolyses enzymatiques sont peu utilisables. Après précipitation par l'acide trichloracétique à 2 %, l'azote soluble augmente d'environ 3,5 % de l'azote total au cours d'une première phase dite spécifique. La durée de cette phase spécifique correspond à peu près au temps nécessaire pour que 95 % du caséinate en solution précipite en présence d'une petite quantité d'ions Ca^{++}. Après cette protéolyse primaire, l'azote soluble dans l'acide trichloracétique continue à croître lentement

au cours d'une deuxième phase, dite phase de protéolyse générale. Cette dernière phase de protéolyse reste néanmoins assez limitée puisqu'elle aboutit, d'après Nitschmann et coll. ([1]), à la rupture d'une liaison pour 33 résidus d'amino acide à pH 6,8 après plusieurs heures à 25° C en présence d'une quantité considérable de présure.

Jusqu'à maintenant, il n'était possible d'étudier l'action primaire de la présure qu'en déterminant l'azote soluble dans l'acide trichloracétique. La méthode titrimétrique de Linderstrøm-Lang n'est pas assez sensible, notamment en raison du fait que la protéine précipite au cours du titrage.

Nous avons cherché à titrer les groupes acides qui apparaissent à pH 7 lors de l'hydrolyse en utilisant la méthode potentiométrique continue selon Waley et Watson ([2]).

S'il s'agit de la rupture d'une liaison peptidique, il apparaît un groupe α aminé libre et, si l'hydrolyse est effectuée à un pH très supérieur au pK du groupe α aminé formé, un proton H^+ est libéré par liaison peptidique rompue selon :



$$-CO-NH- + H_2O \rightarrow -COO^- + H_2N- + H^+.$$

Par contre si le pH est voisin du pK toutes les liaisons peptidiques rompues ne sont pas titrées. Sachant, en effet, que la quantité de protons H^+ mesurée est donnée par l'équation :

$$pH = pK + \log\frac{RNH_2}{RNH_3^+},$$

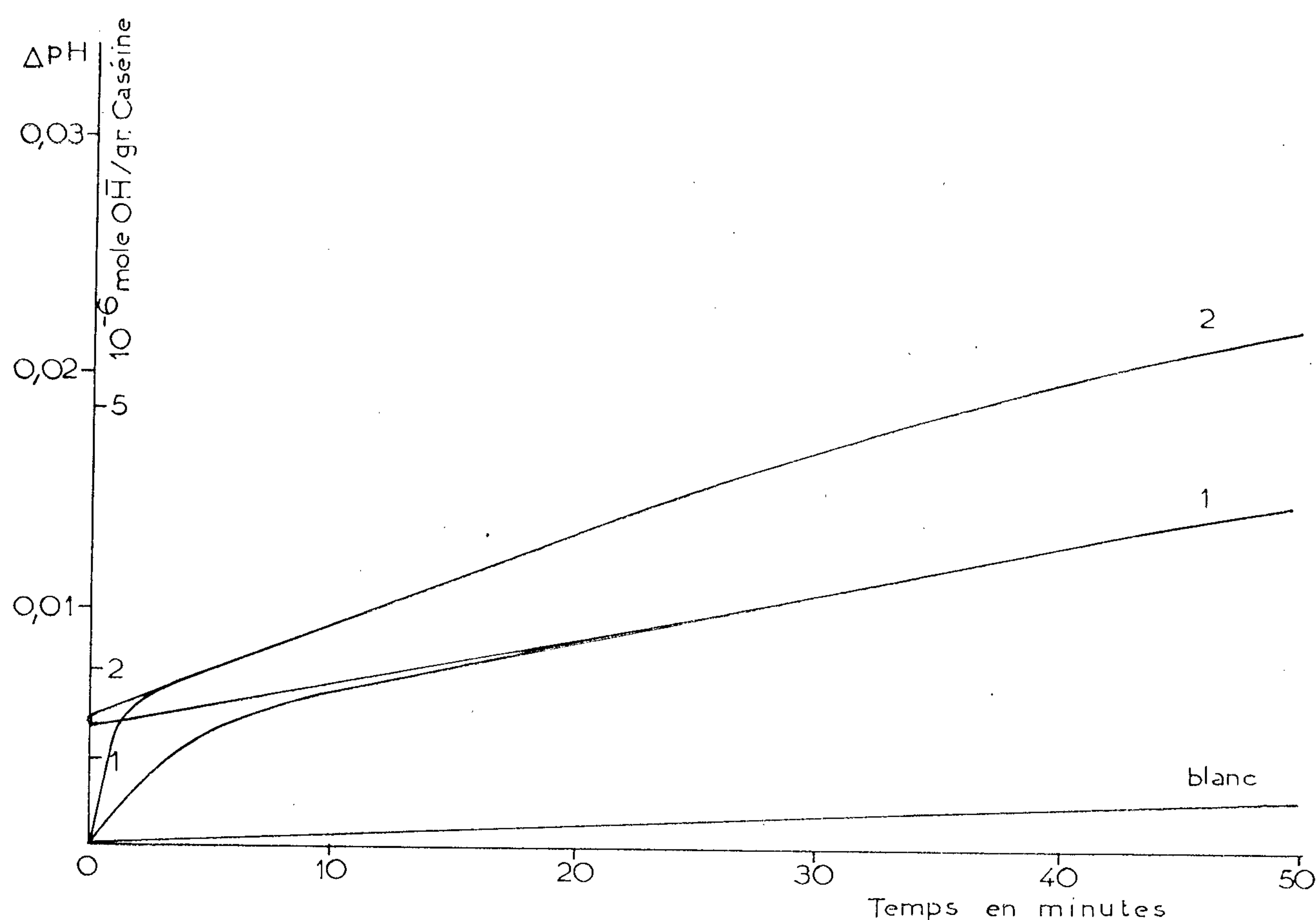
si par exemple $pH - pK = 0,6$, $R\,NH_2/R\,NH_3^+ = 4$, 80 % seulement des liaisons rompues sont titrées.

S'il s'agit de la rupture de liaisons esterphosphoriques, seules les liaisons où intervient la première acidité de l'acide phosphorique (pK 2,2) sont titrées en totalité.

Dans une première série d'essais nous avons effectué la protéolyse en milieu ClNa 0,1 M à pH 6,95 à 25° C. A ce pH, il est possible qu'une proportion importante de liaisons peptidiques rompues soient titrées. En effet, au cours de l'hydrolyse de la lactoglobuline par la chymotrypsine, Yon ([3]) a trouvé que le pK moyen des groupes α aminés est de 6,37. D'autre part, d'après Alais ([4]) et Nitschmann et coll. ([5]), pendant la phase spécifique d'action de la présure, les produits libérés sont de poids moléculaire élevé. Donc, si ces produits sont libérés par coupure de liaisons peptidiques, le pK moyen des groupes α aminés doit être relativement bas, et compris entre 6 et 8 d'après Klotz ([6]).

Les mesures de protéolyse n'ont pu être effectuées qu'en utilisant un pH-mètre très stable et sensible ([7]). En effet, la variation du pH au cours de la phase spécifique est de l'ordre de 0,005 à 0,010 unités pH. Les mesures

ont été faites sous atmosphère d'azote dans un vase contenant 10 ml de solution de caséine et de présure cristallisée, placé dans un bain-marie permettant d'obtenir une température constante à ± 0,005° C. Nous avons réalisé l'agitation à l'aide d'un petit moteur à vitesse variable, entraînant une spatule de verre plongeant dans la solution. La température de la pièce où ont été faites les mesures a été maintenue à 23 ± 0,5° C. La caséine utilisée a été préparée à partir du lait de vache par précipitation à pH 4,7



L'abaissement du pH (exprimé en unité pH) a été suivi en fonction du temps. Nous avons traduit sur le graphique les variations du pH en mole d'ion OH^- qu'il aurait fallu ajouter pour maintenir le pH constant, d'après le pouvoir tampon de la solution mesuré par ailleurs.

Les courbes 1 et 2 ont été corrigées en retranchant pour chaque point la dérive.

La caséine totale a été utilisée à la concentration $s = 22$ mg/ml et la présure cristallisée aux concentrations : $e = 1,4$ µg/ml pour la courbe 1 et $e = 14$ µg/ml pour la courbe 2.

et mise en solution à pH 7. Les opérations de précipitation et de mise en solution ont été répétées quatre fois. Nous avons terminé la préparation par lyophilisation de la solution à pH 7 sans traitement ni à l'éther ni à l'alcool.

Comme la variation de pH observée est très faible, et après avoir vérifié que le pouvoir tampon : $2,7.10^{-4}$ mole OH^-/g caséine/unité pH, est constant sur 0,05 unité pH, nous avons suivi la réaction en notant seulement le pH (*fig.*). L'addition de soude qui sert habituellement à maintenir le pH constant a donc été supprimée. L'allure des courbes obtenues en suivant au cours du temps la diminution du pH est tout à fait comparable

à celle des courbes exprimant l'azote soluble dans l'acide trichloracétique 2 %.

Au cours de la phase spécifique nous titrons environ $1,5.10^{-6}$ mole H^+ par gramme de caséine totale à pH 6,95. Il n'est pas encore possible de dire si ces liaisons coupées par la présure cristallisée dans la caséine totale sont uniquement des liaisons peptidiques. Mais on peut dire cependant que le nombre de liaisons rompues doit être très faible. Ce petit nombre de liaisons rompues peut s'expliquer en partie en supposant que, parmi les différentes protéines constituant la caséine l'une d'entre elles seulement est particulièrement sensible à l'action de la présure. L'attaque de cette protéine par la présure supprimerait suivant l'hypothèse de Linderstrøm-Lang (8) l'action protectrice qu'elle exerce sur les autre protéines vis-à-vis des ions Ca^{++}.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) Hs. Nitschmann et R. Varin, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1421.
(2) S. G. Waley et J. Watson, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 328.
(3) J. Yon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1163.
(4) C. Alais, *XIVe Congr. Intern. Laiterie*, Rome, 2, 1956, p. 823.
(5) Hs. Nitschmann, H. Wissmann et R. Henzi, *Chimia*, 11, 1957, p. 76.
(6) I. M. Klotz, *A Symposium on the mechanism of enzyme action*, John Hopkins Press, 1954.
(7) Vibron electrometer, Electronic Inst. Ltd.
(8) K. Linderstrøm-Lang, *C. R. Trav. Carlsberg*, 17, 1929, p. 1.

(*Station centrale de Microbiologie et Recherches Laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENZYMOLOGIE. — *Isolement et caractérisation de la thiamine-pyrophosphatase acide extraite d'une souche de* Saccharomyces cerevisiæ. Note (*) de M. **Jean Tavlitzki**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Étude des propriétés de la thiamine-pyrophosphatase acide avant et après purification. La préparation purifiée montre une spécificité très nette vis-à-vis de la cocarboxylase.

Les résultats de l'étude de certaines propriétés des thiamine-pyrophosphatases de souches de *Saccharomyces cerevisiæ* ont fait l'objet d'une Note récente (1). Rappelons que chacune des deux souches étudiées est caractérisée par une thiamine-pyrophosphatase différente, l'une acide et d'activité élevée (souche 276_3 *b*), l'autre alcaline et dont l'activité est faible (276_3 *d*), et que la présence de ces enzymes est génétiquement contrôlée.

Nous présentons ici les résultats fournis par l'étude enzymologique de

la thiamine-pyrophosphatase acide avant et après purification. Celle-ci comporte les stades suivants :

a. Précipitation de protéines inactives par traitement thermique (1 mn à 80° C);

b. Précipitation de protéines inactives par addition de sulfate d'ammonium (0,9 S), puis d'alcool éthylique (37 %).

La préparation purifiée est environ 15 fois plus active que le broyat initial. Le tableau suivant résume les données recueillies et permet de comparer les résultats obtenus à l'aide de la thiamine-pyrophosphatase à ceux qu'on obtient avec les broyats non purifiés [2], [3].

	Broyat.	Enzyme purifiée.
1° Activité en fonction du pH :		
a. pH optimum	2,7	3,2
b. Activité au pH optimum	410	5 700
c. % d'activité à pH 6	40	45
d. % » à pH 8,6	0,15	0,2
2° Activité en fonction de la concentration en substrat :		
a. K_M (*)	$3,4 (\pm 0,2).10^{-5}$	$2,9 (\pm 0,2).10^{-5}$
b. Vitesse maximum (**)	$1,4 (\pm 0,2).10^{-5}$	$18,6 (\pm 0,4).10^{-5}$
3° Activité en fonction de la température :		
Constante d'Arrhénius E (***)	7 300	10 000
4° Action de la température sur la stabilité de l'enzyme :		
Constante d'Arrhénius E	10 000	5 800
5° Stimulation par l'ion Mg^{++} (%) (****)	30	34

(*) Molécules-grammes de cocarboxylase par litre.
(**) Moles de cocarboxylase hydrolysée par heure, par milligramme de protéines.
(***) Calories.
(****) $SO_4Mg, 7H_2O\ 3.10^{-3}$ M.

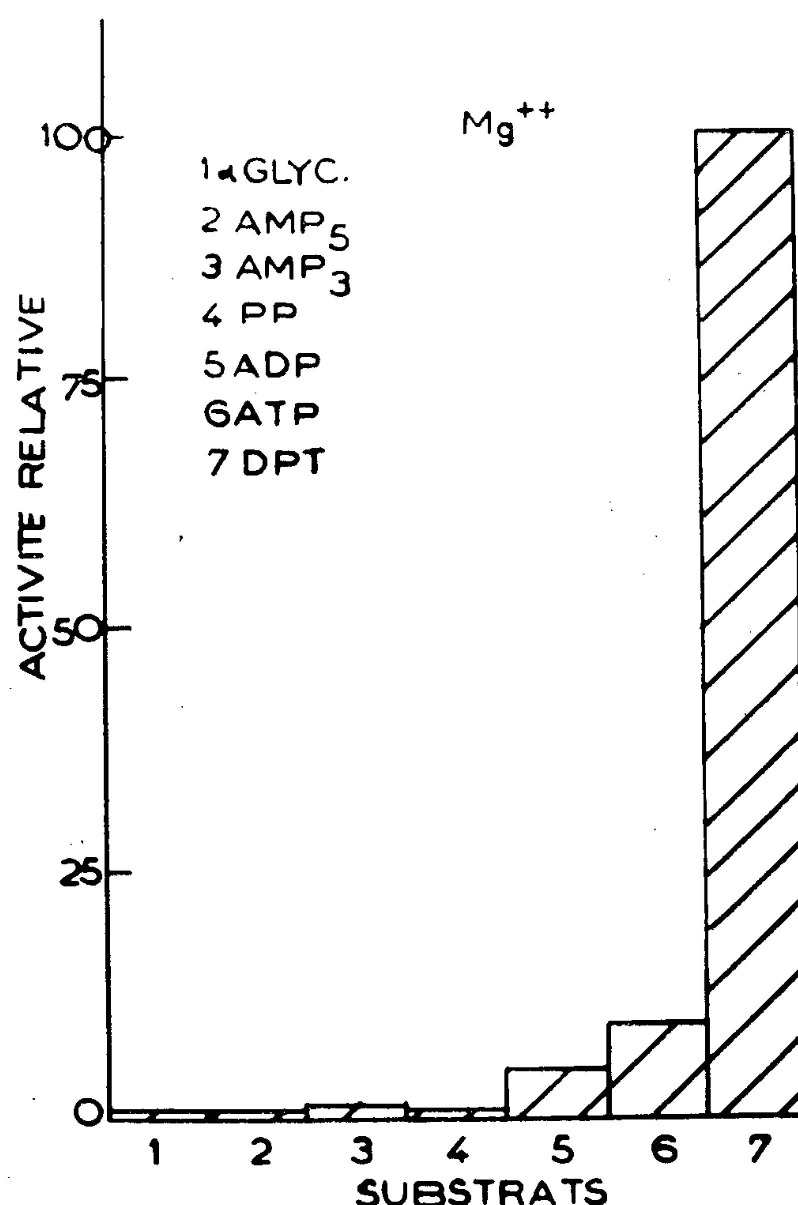
On peut remarquer que :

1° Les valeurs de K_M déterminées pour le broyat et pour l'enzyme purifiée ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre. Ceci rend peu vraisemblable que le broyat de cellules contienne une autre enzyme catalysant l'hydrolyse pyrophosphatasique de la cocarboxylase que celle qui a été purifiée, conception avec laquelle les autres données sont en accord;

2° Au pH optimum (8,6) de la thiamine-pyrophosphatase alcaline [1], les activités relatives des préparations non purifiée et purifiée sont très faibles et du même ordre de grandeur, ce qui est en accord avec la conclu-

sion selon laquelle la souche 276_3 *b* ne contient pas de thiamine-pyrophosphatase alcaline.

Les résultats de l'étude de la spécificité de la préparation purifiée sont réunis dans la figure suivante ([4]), les activités étant mesurées en présence de magnésium (9.10^{-3} M) et la concentration de chacun des substrats étant de 2.10^{-4} M, concentration qui assure 90 % de la vitesse maximum vis-à-vis de la cocarboxylase.



On notera que la préparation enzymatique purifiée est beaucoup plus active à l'égard de la cocarboxylase qu'à l'égard des autres substrats essayés. Cette spécificité très nette vis-à-vis de la cocarboxylase ainsi que la valeur du K_M permettent de conclure que la thiamine-pyrophosphatase acide étudiée ici diffère des autres enzymes qui catalysent l'hydrolyse pyrophosphatasique de la cocarboxylase ([5]), ([6]) et qu'elle n'a pas été décrite jusqu'à présent.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1405.

([2]) Conditions des tests d'activité : protéines de broyat : 10 μg/ml ou protéines de la préparation purifiée : 0,45 μg/ml; cocarboxylase 2.10^{-4} M; incubation de 30 mn à 28°C. Tampon véronal acétate M/35 q. s. 5 ml. Dosage de l'ion orthophosphate libéré selon M. Rockstein et P. W. Herron, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1500.

(3) Activité spécifique : microgrammes de phosphore libéré par heure et par milligramme de protéines.

(4) Abréviations : DPT, diphosphothiamine, carboxylase; ATP, adénosine triphosphate; ADP, adénosine diphosphate; PP, pyrophosphate; AMP, adénosine 5'-monophosphate; AMP_3, adénosine 3'-monophosphate; α-glyc., α-glycérophosphate.

(5) H. G. K. WESTENBRINK et coll., *Enzymologia*, 9, 1940, p. 73; H. G. K. WESTENBRINK et D. A. VAN DORP, *Enzymologia*, 10, 1942, p. 212.

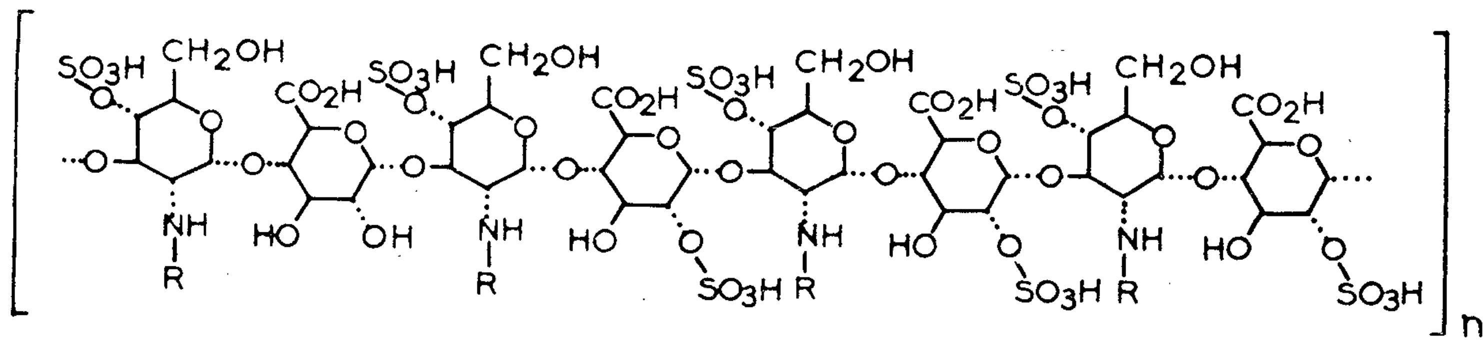
(6) A. KORNBERG et W. E. PRICER Jr., *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 763.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut de Biologie Physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHARMACOLOGIE. — *Dérivés de l'héparine. Les héparides.* Note (*) de MM. **LÉON VELLUZ, GÉRARD NOMINÉ** et **ANDRÉ PIERDET**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs préparent la N-désulfohéparine, ou héparamine, par méthanolyse de l'acide héparinique et saponification. La condensation de l'héparamine sur divers chlorures d'acides fournit une classe nouvelle de dérivés, les héparides. Certains héparides issus d'acides benzoïques substitués exercent tout l'effet clarifiant de l'héparine, sur le plasma hyperlipémique, tandis qu'ils sont presque inactifs sur la coagulation.

Comme nous le montrons ici, l'alcoolyse de l'acide héparinique, I*a* (1), permet de réaliser l'attaque prédominante des liaisons amides et d'accéder à une polyamine, I*b*, dont le benzoate est bien défini, I*c* ($R' = C_6H_5$). Par processus inverse, l'amidification de cette polyamine conduit, selon l'acide mis en œuvre, soit à régénérer l'héparine elle-même, I*a*, soit à obtenir une nouvelle famille de dérivés, I*c*, qui fait l'objet de cette Note : les héparides.



I($n \sim 10$).
(I*a* : $R = SO_3H$; I*b* : R = H; I*c* : R = CO — R'.

a. Par méthanolyse ménagée de l'acide héparinique, nous avons séparé sous forme brute, avec un rendement de 85 %, le sel sodique de l'ester carboxyméthylique de la N-désulfohéparine, $[\alpha]_D^{20} + 70° \pm 5$ ($c = 1$ %, eau). La saponification ultérieure par la soude à pH 10 a fourni, sous forme de sel de sodium non purifié, la N-désulfohéparine, I*b*, que nous proposons d'appeler *héparamine*, $[\alpha]_D^{20} + 70° \pm 5$ ($c = 1$ %, eau). Aux fins de purification et d'identification, on a préparé et analysé la N-benzoylhéparamine.

La solution de 4,5 g d'héparinate de sodium anhydre (titrant 145 unités anticoagulantes par milligramme, $[\alpha]_D + 45^\circ$ dans l'eau à 1 %) dans 25 ml d'eau et 12,5 ml de méthanol est passée sur 20 ml de résine Dowex 50 — $H^{\oplus}$. Après addition de 2,5 ml de soude N puis de méthanol pour atteindre une teneur en eau de 10 %, on chauffe au reflux pendant 15 mn, filtre et lave. Rdt 3,2 g.

Pour saponifier, on dissout dans 70 ml d'eau, ajoute de la soude jusqu'à pH 10 et chauffe à 80° pendant 2 h 30 mn. On précipite par le méthanol. Rdt 3,0 g. On vérifie facilement sur cette substance la présence des fonctions aminées libres, à l'aide de la réaction de Folin. Le titrage potentiométrique de ces fonctions est effectué par addition de soude 0,1 N à la solution de 175 mg d'héparamine (sel de sodium) dans 10 ml d'eau et 6 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N. On observe à pH 6,0 et 10,2 deux inflexions de la courbe de neutralisation que sépare l'introduction de 3,5 cm³ de soude, ce qui correspond à 2,8 % d'azote basique (calculé pour la formule I_b : 2,6 %).

On traite 0,50 g du sel de sodium d'héparamine ci-dessus dans 10 ml de solution saturée de bicarbonate de soude par 1 ml de chlorure de benzoyle dans 10 ml de benzène. Après agitation pendant 3 h, on acidifie à pH 3 par l'acide formique, sépare le benzène et précipite par 10 vol d'éthanol. Rdt. 0,51 g.

Analyse : $C_{76}H_{85}O_{65}N_4S_7Na_7 = 2480$, calculé %, C 36,80; H 3,45; N 2,26; S 9,05; trouvé %, C 36,65; H 3,5; N 2,1; S 8,3.

Le spectre ultraviolet déterminé dans l'eau confirme, par son maximum à 228 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm} = 161$), la présence de groupes benzoyles liés exclusivement à l'azote.

L'héparamine est biologiquement inactive. Mais en condensant sur cette amine l'anhydride sulfurique en pyridine, on régénère, avec des rendements variables selon les conditions, l'héparine de départ. Celle-ci est identifiée par l'analyse et par ses effets caractéristiques sur la coagulation du sang et sur la clarification du sérum hyperlipémique (clearing factor). Cette transformation inversée, de l'héparamine vers l'héparine, confirme la sélectivité convenable de la réaction initiale d'alcoolyse. Elle démontre aussi l'absence pratique de dépolymérisation des structures au cours des traitements.

b. En condensant sur l'héparamine divers chlorures d'acides, on accède à des dérivés nouveaux, pour lesquels nous proposons le terme d'*héparides*. Dans le cas du chlorure de benzoyle, indiqué ci-dessus, on obtient la N-benzoylhéparamine, qu'on peut commodément appeler héparide benzoïque.

On accède à d'autres héparides en faisant intervenir le chlorure d'acétyle, le chloroformiate d'éthyle, le chlorure de méthane sulfonyle. De façon analogue, on prépare les héparides dérivés des chlorures de *p*-toluyle, β-naphtoyle, *p*-acétoxybenzoyle, tosyle, *p*-nitrobenzoyle, 3.5 dinitrobenzoyle, 3.5 diméthylbenzoyle, etc. Comme on l'a vu pour l'héparamine, on obtient dans un premier temps les esters carboxyméthyliques. Nous donnons à titre d'exemple le sel sodique de l'héparide-ester dérivé du chlorure de 3.5 dinitrobenzoyle, $[\alpha]_D + 94^\circ \pm 2$ ($c = 1$ %, eau).

On traite 0,44 g de sel de sodium d'héparamine-ester dans 10 ml de solution saturée de bicarbonate de soude par 1,13 g de chlorure de 3.5-dinitrobenzoyle dans 10 ml de benzène.

Après agitation pendant 3 h, on acidifie à pH 3 par l'acide formique, sépare le benzène et précipite par 10 vol d'éthanol. Rdt 0,53 g.

Analyse : $C_{80}H_{85}O_{81}N_{12}S_7Na_7 = 2\,896$, calculé %, C 33,17; H 2,96; N 5,8; S 7,74; trouvé %, C 32,8; H 3,0; N 5,4; S 7,6.

Plusieurs héparides benzoïques substitués ont retenu notre attention. Nous citons plus particulièrement les dérivés 3.5-dinitré et 3.5-diméthylique, sous la forme d'esters ou d'acides, sur lesquels les essais biochimiques ont révélé l'absence de propriétés anticoagulantes, mais par contre la restauration des effets clarifiants de l'héparine sur les sérums hyperlipémiques (²). A notre connaissance, il s'agit là du premier exemple connu de franche disparition des effets hépariniques, suivie de génération élective d'un seul de ces effets en substituant aux restes sulfuriques liés à l'azote de l'héparine certains groupes aroylés.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) La structure I*a* est justifiée, pour l'héparinate de sodium, par nos résultats analytiques (calculé %, C 22,52; H 2,40; N 2,19; S **13,78**; trouvé %, C 22,6; H 2,7; N 2,2; S **13,8**). Elle ne diffère de celle de Wolfrom (*J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5796) que par l'adjonction d'un reste sulfurique à l'oxygène, sur huit unités de monosaccharide.

(2) Comme pour l'héparine, le seuil de ces effets, chez le Chien, apparaît pour 50 μg/kg. Les détails expérimentaux et l'ensemble des résultats biologiques seront publiés séparément.

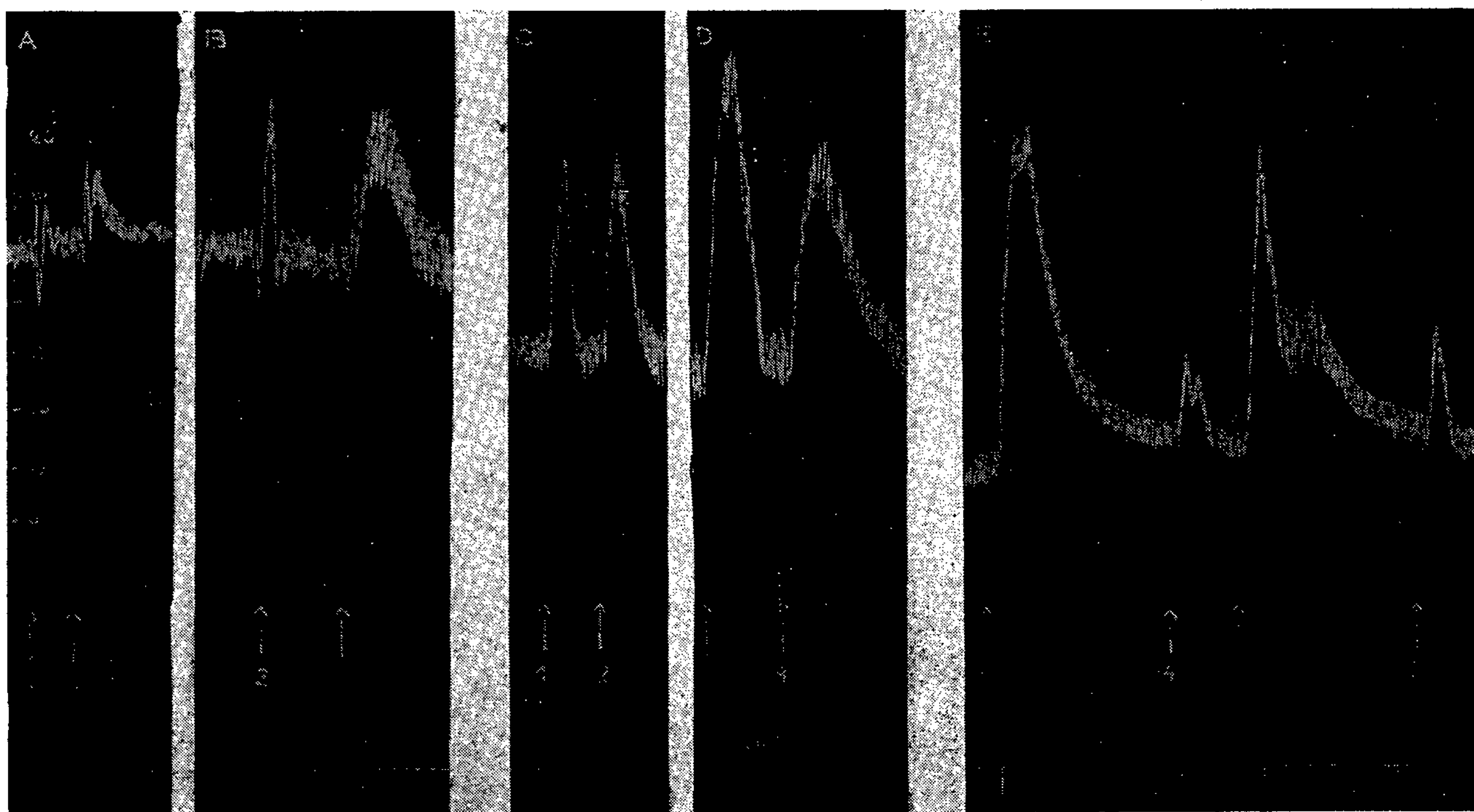
PHARMACOLOGIE. — *Analogie des effets de la réserpine et de l'énervation sur la réponse aux amines sympathicomimétiques.* Note (*) de M. **Henri Schmitt** et Mme **Hélène Schmitt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Récemment, Holzbauer et Vogt (1), Carlsson et Hillarp (2) ont montré que la réserpine provoque une chute importante du taux des catécholamines dans l'organisme, et particulièrement dans les ganglions sympathiques et les glandes médullosurrénales (3). D'autre part, selon certains auteurs, la disparition de la libération continue de noradrénaline par les terminaisons nerveuses postganglionnaires sympathiques entraînerait l'hypersensibilité des organes énervés à ce médiateur chimique (4), (5), (6), (7). Dans ces conditions, les modifications qu'exerce la réserpine sur les effets des amines sympathicomimétiques seraient analogues à celles d'une énervation. C'est ce que nous avons cherché à voir en étudiant l'influence de la réserpine sur les réactions cardiovasculaires d'un certain nombre d'amines sympathicomimétiques chez le Chien chloralosé (0,10 g/kg), atropinisé (0.5 mg/kg).

De nombreux auteurs (8), (9), (10) ont déjà signalé l'hypersensibilité à l'adrénaline et à la noradrénaline après injection de réserpine. Nous avons constaté qu'elle débute 1 h 30 à 3 h après l'injection de réserpine, s'accroît

avec le temps, atteint un maximum de 5 à 10 fois la sensibilité normale 16 à 20 h après l'administration et peut persister jusqu'à 15 jours.

Nous avons également constaté une hypersensibilité à d'autres catécholamines — dihydroxyphényléthylamine, dihydroxyéphédrine (corbasil, cobéfrine) et dihydroxyphényléthylamine — mais cette hypersensibilité n'excède pas 3 à 4 fois la sensibilité normale.



Chien ♂,3 kg, 0,10 g/kg de chloralose, 0,5 mg/kg de sulfate d'atropine I. V. 10 mn avant A. C. et D.
Ligne supérieure : Pression artérielle fémorale enregistrée au manomètre à mercure.
Ligne inférieure : Temps en minutes.

En 1 : Injection I. V. de 0,010 mg d'adrénaline.
En 2 : Injection I. V. de 0,010 mg de noradrénaline.
En 3 : Injection I. V. de 0,500 mg de phényléthylamine.
En 4 : Injection I. V. de 1 mg de tyramine.
En A et B : Réponses test.
En C et D : 2 h après l'injection I. V. de 1 mg/kg de réserpine : Sensibilisation aux quatre amines.
En E : 24 h après l'injection de réserpine : sensibilisation considérable aux effets de l'adrénaline et de la noradrénaline, désensibilisation aux effets de la phényléthylamine et de la tyramine.

Avec les amines monophénoliques, la hausse tensionnelle provoquée par la néosynéphrine est potentialisée avec une intensité comparable à celle de l'adrénaline et de la noradrénaline, tandis que les effets du sympathol ne sont accrus que beaucoup plus modestement.

Les modifications apportées par la réserpine aux actions de la phényléthylamine et de la tyramine sont également semblables à celles de l'énervation. Au cours des premières heures suivant l'injection, on observe une potentialisation des effets des deux amines, potentialisation supérieure même à celle observée avec l'adrénaline et la noradrénaline et particulièrement marquée avec la phényléthylamine. Mais, après 24 à 48 h,

la sensibilité aux deux amines est nettement diminuée par rapport à celle observée avant l'injection de réserpine.

Nous avons observé un phénomène analogue avec l'éphédrine.

L'ensemble de ces résultats permet de rapprocher les effets qu'exerce la réserpine sur les actions des amines sympathicomimétiques de ceux que provoque l'énervation.

En effet, après énervation préganglionnaire (11) et dans les premières heures qui suivent l'énervation postganglionnaire (12), on observe, sur la membrane nictitante du chat, une potentialisation des effets de toutes les amines sympathicomimétiques et en particulier de la phényléthylamine et de la tyramine. Les modifications tardives apportées par l'énervation postganglionnaire (5), (6), (12), (13) se caractérisent par une augmentation de la sensibilité aux catécholamines et aux amines monophénoliques et par une désensibilisation aux effets de la phényléthylamine, de la tyramine et de l'éphédrine.

De plus, d'après Fleckenstein et Bass (5), l'hypersensibilité des organes énervés serait due à la perte de l'activité continuellement entretenue par les petites quantités de médiateur libérées par les terminaisons postganglionnaires. Or, la réserpine diminue le taux de la noradrénaline dans les fibres postganglionnaires, entraînant une diminution des effets hypertenseurs de la nicotine que nous avons également constatée (14).

Ainsi, la réserpine semble provoquer une énervation pharmacologique, vraisemblablement par la diminution du taux de noradrénaline qu'elle provoque.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) Holzbauer et M. Vogt, *J. Neurochem.*, 1, 1956, p. 8.
(2) A. Carlsson et N. A. Hillarp, *Kgl. fysiograph. Sälskap Lund Förh*, 26, 1956, p. 90.
(3) E. Muscholl et M. Vogt, *J. Physiol.* (Londres), 141, 1958, p. 132.
(4) U. S. von Euler et A. Purkhold, *Acta physiol. Scand.*, 24, 1952, p. 212.
(5) A. Fleckenstein et H. Bass, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, 220, 1953, p. 143.
(6) A. Fleckenstein et D. Stöckle, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, 224, 1955, p. 401.
(7) H. Balzer et P. Holtz, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, 227, 1956, p. 547.
(8) H. J. Bein, *Experientia*, 9, 1953, p. 107.
(9) H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *Schweiz. Med. Wschr.*, 83, 1953, p. 1007.
(10) A. J. Plummer, A. Earl, J. A. Schneider, J. Trapold et W. Barret, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 8.
(11) M. F. Lockett, *Brit. J. Pharmacol.*, 5, 1950, p. 485.
(12) J. R. Innes et H. W. Kosterlitz, *J. Physiol.* (Londres), 124, 1954, p. 25.
(13) Z. M. Bacq, *Arch. Int. Pharmacod. Therap.*, 55, 1937, p. 190.
(14) H. Schmitt et Mme H. Schmitt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2426.

(Laboratoire de Thérapeutique de la Faculté de Médecine de Paris.)

VIROLOGIE. — *Une nouvelle méthode d'identification des virus* TMV *et x* (¹). *Application à l'étude des relations entre l'Orobanche et le Tabac, en présence de ces deux virus.* Note (*) de MM. **Camille Izard** et **Théo Berg**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Recherchant une méthode rapide d'identification spécifique des virus TMV et x, nous avons trouvé avantage à combiner la chromatographie circulaire avec la technique de précipitation d'un système antigène-anticorps. Le suc obtenu par pression du limbe à éprouver est centrifugé à 3 000 t/mn; une goutte de surnageant est déposée auprès d'une goutte d'antisérum dilué au quart (ClNa 0,95 %), au centre d'un carré de papier Whatman n° 1 de 12 cm de côté, muni d'une mèche de 6 mm de large; aussitôt le dépôt effectué, on chromatographie sans sécher, en boîte de Pétri et sur un tampon phosphate pH 7. Après un quart d'heure, le papier est séché à plat (100° C) et traité par une solution alcoolique à 0,1 % de bromophénol bleu et à 10 % de chlorure mercurique (15 mn). Après lavage à l'eau courante, la réaction est positive si *une ligne* bleue apparaît entre les deux taches. Celles-ci ne doivent être ni trop près, ni trop éloignées mais se toucher par diffusion dans le papier. La réaction est très nette pour TMV mais plus discrète pour x; elle est négative pour le virus y. En outre, nous avons vérifié qu'elle ne se produisait pas avec un sérum normal ou encore, avec des jus de plantes saines. Cette méthode, permet de différencier sur le même chromatogramme les virus TMV et x (mèche de 3 mm) : on dépose au centre du papier, le jus inconnu et de part et d'autre, les *antiserums* TMV et x; dans ces conditions, la ligne apparaît du côté de l'antisérum spécifique. La méthode proposée a été vérifiée par le test de microprécipitation [E. Van Slogteren, 1955 (²)] et par la technique de double diffusion dans un gel de Ouchterlony [D. H. M. Van Slogteren, 1958 (³)]; elle est apparue comme étant fidèle, très rapide et a été appliquée entre autres, à l'étude des relations entre l'Orobranche (*Phœlipea ramosa*) et le Tabac, en présence des virus TMV et x.

Dix plantes de tabac venues en plein champ et parasitées par l'Orobanche, ont été repiquées en pots et transportées en serre; au prélèvement, les plantes étaient écimées, l'Orobanche ayant de 3 à 10 cm de haut. L'inoculation fut opérée suivant le schéma ci-après :

Nos des pots...	I.	III, IV, V.	II, VII, X, XI.	VIII, IX.
Inoculation......	Témoin non inoculé	Virus x à l'Orobanche	Virus TMV au Tabac	Virus TMV à l'Orobanche

L'inoculation des tabacs a été faite, suivant la méthode classique, sur trois feuilles du bourgeon supérieur. Pour l'Orobanche, outre l'inocu-

lation par frottement des hampes en présence de carborandum, nous avons effectué une série d'injections. Huit jours après le repiquage en pot, les Orobanches XI, VIII, IX, VII, IV et V commencèrent à flétrir, le sol étant trop humide. Douze jours après l'inoculation, les tests de précipitation étaient positifs dans les feuilles du bourgeon inoculé des tabacs X, XI, II et VII mais aucun symptôme n'était visible. Toutes les Orobanches pouvant être éprouvées après 19 jours (X, II et III) étaient saines. Après 20 jours, les premiers symptômes apparaissaient sur les fleurs du bourgeon inoculé (tabacs VII et XI) le reste de la plante paraissant sain; huit jours plus tard, la méthode de chromatographie circulaire, appliquée aux Orobanches II, III et X, donnait des résultats négatifs pour x et TMV. Tous les tabacs ont été ensuite examinés (tableau I).

TABLEAU I.

Plantes Tabac.	Chromatographie avec *antiserums*.		Microprécipitation.		Double diffusion en gel d'Ouchterlony.	
	TMV.	x.	TMV.	x.	TMV.	x.
XI *s*..............	+	—	+	—		
XI *i*..............	—	—	—	—		
XI Fleurs..........	+	—	+	—		
X *s*..............	+	—	+	—		
X *i*..............	+	—	+	—		
X *s*..............	—	—				
X *i*..............	—	—				
VIII *s*..............	—	—				
VIII *i*..............	—	—				
VII *s*..............	+	—	+	—	+	—
VII *i*..............	—	—	—	—	—	—
VII Fleurs..........	+	—	+	—		
II *s*..............	+	—	+	—		
II *i*..............	+	—	+			
V *s*..............	—	—				
V *i*..............	—	—				
IV *s*..............	—	—				
IV *i*..............	—	—				
III *m*..............	—	—				

s, bourgeon supérieur; *i*, bourgeon inférieur; *m*, bourgeon médian.

Dans tous les cas où une réaction positive était décelée, les symptômes étaient peu visibles, sauf sur les fleurs. Après 34 jours, toutes les plantes furent déterrées; nous avons prélevé sur chacune d'entre elles un certain nombre de racines ainsi que de très jeunes Orobanches, chaque fois que

cela fut possible; en effet, certains tabacs apparemment dépourvus d'Orobanche (VII et V) étaient, en fait, parasités (tableau II).

TABLEAU II.

Nos des pots.		Chromatographie avec *antiserums*. TMV.	Chromatographie avec *antiserums*. *x*.	Microprécipitation. TMV.	Microprécipitation. *x*.
XI	Racines........	— — —		—	—
X	Orobanche.....	— — —			
	Racines........	+ + +		—	—
IX	Racines........	— — —		—	—
VIII	Racines........	— — —		—	—
VII	Orobanche.....	— — —		—	—
	Racines........	+ + +		+	—
II	Orobanche.....	— — —		—	—
	Racines........	+ + +		+	—
V	Orobanche.....	— — —	— — —	—	—
	Racines........		— — —	—	—
IV	Racines........		— — —	—	—
III	Orobanche.....	— — —	— — —	—	—
	Racines........		— — —	—	—

Des observations résumées ci-dessus, il ressort que :

a. le virus de la mosaïque du Tabac est susceptible de se multiplier dans une plante parasitée par l'Orobanche;

b. il semble que, dans nos conditions expérimentales, il n'est pas possible de transmettre les virus TMV et x par inoculation directe de l'Orobanche;

c. le TMV ne passe pas du Tabac à l'Orobanche, c'est ainsi que les racines des plantes X, VII et II sont infectées alors que l'Orobanche reste saine. Ce résultat s'oppose aux conclusions de P. Manil et A. Gratia (1937) [4] qui signalent la présence du virus dans une seule touffe d'*Orobanche minor* parasitant un tabac mosaïqué;

d. les symptômes de la virose restent faibles; l'hypothèse d'un inhibiteur de virus présent dans les graines ou les hampes de l'Orobanche et transmissible au Tabac, a été écartée après diverses expériences effectuées d'après le protocole donné par Crowley (1955) [5].

Étant donné que nous avons trouvé chez l'Orobanche de l'arginine libre, en quantité relativement élevée, on peut penser que, par suite du parasitisme, le métabolisme azoté de l'hôte est perturbé; cette perturbation entraînerait par voie indirecte, une atténuation des symptômes.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) TMV, virus de la Mosaïque du Tabac; x, virus x de la pomme de terre.

(2) E. VAN SLOGTEREN, *Ann. Appl. Biol.*, 42, 1955, p. 122-128.

(3) D. H. M. Van Slogteren, *IIe Cong. Scient. Intern. Tabac*, Bruxelles, 1958.
(4) P. Manil et A. Gratia, *C. R. Soc. Biol.*, 126, 1937, p. 67-69.
(5) N. C. Crowley, *Austr. J. Biol. Sc.*, 8, n° 1, 1955, p. 56-67.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

CANCÉROLOGIE. — *Essais de cancérisation de Souris par la combinaison d'une surcharge œstrogénique et d'une modification de l'équilibre acido-basique du régime.* Note de MM. **Pierre Brocq**, **Jean Verne** et **Paul C. J. Roth** (1), présentée par M. Robert Courrier.

A la suite d'expériences réalisées avec des lapines, nous avions obtenu, avec cette combinaison, des fibromes et des fibro-myomes, mais seulement chez les lapines ayant été soumises au régime de l'eau alcalinisée par 12,5 g de CO_3NaH pour 1000 ml, alors que les lapines qui, ayant reçu une surcharge æstrogénique analogue, mais qui avaient été soumises au régime de l'eau acidifiée par 2 ml de CH_3COOH pour 1000 ml n'en présentèrent jamais aucun. Si l'on renversait, alors, l'administration des régimes, on obtenait, chez les lapines préalablement soumises au régime alcalinisé, la disparition ou la calcification des tumeurs et, chez les lapines préalablement soumises au régime acidifié, l'apparition de tumeurs.

Comme, malheureusement, il est très difficile d'obtenir avec ce matériel des tumeurs malignes, tout au moins en utilisant des moyens physiologiques, nous résolûmes de nous adresser à des souris puisque, depuis les travaux de Lacassagne, on sait qu'on peut provoquer, chez ces animaux, des tumeurs malignes, au moyen de surcharges œstrogéniques.

Nous avons opéré sur deux races de souris provenant de l'élevage de la Fondation Curie, et que nous devons à M. le Docteur Rudali qui en a la charge. D'abord des animaux de la race R III dont les femelles, même vierges, présentent des cancers spontanés et, ensuite, des animaux de la race C 57 B. L., qui sont réfractaires à cette tumorisation.

Cependant, en 1956, Rudali et ses collaborateurs signalaient une diminution constante dans la fréquence de la cancérisation spontanée chez les femelles de la race R III, ce que vinrent confirmer nos propres observations puisque, sur plus de 100 femelles de cette race, nous n'avons eu que sept cas de cancer spontané, étant tous survenus chez des femelles ayant eu au moins trois portées. Néanmoins, cette race est facilement cancérisable par la combinaison que nous avons utilisée, alors que les souris de l'autre race y ont résisté et ne nous ont montré, sauf une seule fois, que des phénomènes inflammatoires.

Notre élevage fut constitué à partir d'une famille de chacune de ces

races, c'est-à-dire par 1 mâle et 2 femelles de la même portée, et leur reproduction fut conduite selon cette règle. Les animaux furent nourris avec un régime équilibré et, jusqu'à ce jour, nous n'avons constaté aucun signe de rachitisme dans notre élevage.

Les animaux, en majorité des femelles, destinés à ces expériences recevaient, sous la peau dorsale, un comprimé de dihydrofolliculine dosé à 2/10e de milligramme. Quelques-uns, surtout des femelles de la race C 57 B. L., reçurent une dose de 4/10e mais, avec cette dose, il se produisit quelques décès causés par des lésions du tractus uro-génital.

Chez les animaux de la race R III (61 femelles et 17 mâles) qui présentèrent des tumeurs malignes, en majorité des épithéliomes glandulaires dont certains atteignaient le volume d'une noix, l'incidence du régime n'influa pas sur la nature de ces tumeurs. La seule différence notée s'inscrivit dans le laps de temps écoulé entre l'implantation et la sacrification qui fut, en moyenne, de 140 jours, le temps le plus bref ayant été de 80 jours et le plus long (très rare) de 260 jours, alors que pour les animaux soumis au régime acidifié, la moyenne fut de 177 jours, avec un minimum de 103 jours et un maximum de 333 jours. On peut donc penser à un freinage produit par l'acidification du régime, d'autant que, chez les animaux témoins (2 mâles et 5 femelles) qui buvaient de l'eau du robinet, légèrement alcaline, la moyenne fut de 142 jours.

Les tumeurs se développèrent rapidement, allant jusqu'à doubler de volume en une semaine. Certains animaux eurent des tumeurs multiples.

Quant aux souris de la race C 57 (13 mâles et 14 femelles) aucune d'entre elles ne présenta de cancer, sauf une femelle dont la surrénale montrait un cortex anormal, avec présence de cellules d'aspect néoplasique. Il ne s'agissait en général chez ces souris, que de phénomènes inflammatoires allant jusqu'à la formation d'abcès.

Le tractus génital des mâles des deux races était souvent le siège de phénomènes inflammatoires avec lésions des reins, rétention vésicale et atrophie des vésicules séminales, ces deux dernières lésions ayant été signalées par Lacassagne en 1933.

Actuellement, des expériences sont en cours pour tenter, d'une part, de franchir la barrière physiologique opposée par la race réfractaire à la tumorisation et, d'autre part, pour essayer de freiner la cancérisation chez la race favorable.

(1) Avec l'assistance technique de Mlle Barbarin et de M. le Docteur vétérinaire Chauvier.

(2) P. Brocq et P. C. J. Roth, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 942.

(3) P. Brocq, J. Verne et P. C. J. Roth, *Ann. d'Endocrinol.*, 17, 1956, p. 100; *Bull. Acad. Nat. Méd.*, n°s 11 et 12, 1957, p. 227.

(4) A. Lacassagne, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 630; *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 590.
(5) G. Rudali, N. Yourkovski, L. Juliard et M. Fautrel, *Bull. Cancer*, 43, 1956, p. 364.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine et laboratoire d'Éthologie des Animaux sauvages du Muséum.*)

ÉCONOMIE RURALE. — *Première enzootie de « pneumonie à virus » du porc constatée en France. Recherches préliminaires sur la souche de virus isolée.* Note (*) de MM. **Pierre Goret, Abel Brion, Michel Fontaine**, Mme **Michel Fontaine** et M. **Charles Pilet**, présentée par M. Clément Bressou.

La « pneumonie à virus » du porc est décelée pour la première fois en France. Le virus isolé s'identifie ou, tout au mois, s'apparente étroitement à celui mis en évidence dans la même infection par les auteurs anglo-saxons et suédois.

La « pneumonie à virus du porc », pneumopathie différente de la grippe, est à l'heure actuelle reconnue dans la plupart des pays (1). Bien que fréquemment suspectée en France — où elle doit être très répandue — elle n'a pu jusqu'ici être formellement caractérisée. Nous venons de la reconnaître et de l'identifier dans une porcherie de la région parisienne. Les caractères étiologiques et cliniques de la maladie : incubation de 15 jours en moyenne, haute contagiosité (morbidité de 100 %), rôle favorisant des facteurs extrinsèques (parasitisme, sevrage, etc.), arrêt de la croissance, toux quinteuse incurable, dyspnée, complications diverses, effets heureux de l'antibiothérapie — et les lésions observées : foyers d'hépatisation de coloration rouge-foncé, prune ou grise d'aspect translucide sur les lobes antérieurs du poumon, infiltrations périalvéolaires et péribronchiques, en nappe ou en nodules, par des cellules mononucléées — révèlent l'identité de l'affection avec celle décrite sous le même nom par les auteurs étrangers.

Des agglutinines froides ont pu être decelées dans le sérum des animaux malades.

Un virus a pu être facilement isolé à partir des lésions pulmonaires. La transmission à des porcelets en parfait état de santé, par pulvérisation intranasale et pharyngienne de suspensions tissulaires virulentes s'est révélée extrêmement aisée. La maladie conférée expérimentalement présente tous les caractères cliniques et nécropsiques de la maladie naturelle, après une incubation de 5 à 12 jours. Les premières recherches sur les propriétés de l'agent infectieux ont permis de faire les constatations suivantes :

1° Le virus persiste dans les lésions sur l'animal vivant plus de 88 jours.

2° Les inoculations sous-cutanées ou péritonéales du virus associées aux pulvérisations nasales entraînent une inflammation séro-fibrineuse

du péritoine de la plèvre, du péricarde et des synoviales articulaires évoluant avec la pneumonie.

3° La filtration sur filtre Seitz E. K. S. des suspensions virulentes raréfie considérablement leur teneur en virus.

4° Le virus est détruit après un contact de 3 h *in vitro* entre les matières virulentes et des solutions d'auréomycine ou de terramycine.

5° Le sérum issu d'animaux malades depuis plus de deux mois ne possède aucune propriété neutralisante vis-à-vis du virus.

6° Le stockage des suspensions virulentes à — 10° C pendant 35 jours diminue assez nettement leur pouvoir pathogène.

7° L'ovoculture, qui échoue lors d'inoculation du virus dans le liquide allantoïdien ou de son dépôt sur la membrane chorio-allantoïdienne, semble être possible lors d'inoculation dans le jaune (transmission de l'infection au porc à partir des œufs inoculés, après trois passages).

L'allure de la maladie et les caractères du virus isolé nous autorisent à penser que la pneumonie à virus du porc, identifiée pour la première fois en France, est sous la dépendance d'un agent très proche de ceux mis en évidence par les auteurs anglo-saxons (Virus Pneumonia of Pigs), et Suédois (souche Sanda) ou identique à l'un de ceux-ci.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) Cilli, *Atti. Soc. Vet. Ital.*, 9, 1955, p. 51.

(*Laboratoire de Bactériologie et Laboratoire de Pathologie médicale. École vétérinaire d'Alfort.*)

La séance est levée à 16 h.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 NOVEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Paris, le 4 novembre 1958, de M. **EUGÈNE DARMOIS**, Membre de la Section de Physique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **GUSTAVE RIBAUD**.

M. **LOUIS DE BROGLIE** signale la présence de M. **PER OLOV LÖWDIN**, Directeur du Groupe de chimie quantique de l'Université d'Uppsala, Professeur au Centre national suédois de la Recherche scientifique, et M. **ARNAUD DENJOY** celle de M. **WALDEMAR J. TRJITZINSKY**, Professeur de mathématiques à l'Université d'Illinois, à Urbana. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des calcaires à Helminthoïdes (Alberese) de la région génoise.* Note de MM. **MARCEL LANTEAUME**, **PAUL FALLOT** et **SERGIO CONTI**.

Les couches à Helminthoïdes des Alpes Maritimes franco-italiennes comportent au-dessus d'un « complexe de base », constitué par un Flysch brun à niveaux manganésifères et à couches rouges et vertes, une série à dominante gréseuse de répartition discontinue, jadis assimilée au grès d'Annot et rapportée à l'Oligocène, et une série à dominante calcaire ou marno-calcaire présentant le faciès de l'Alberese des géologues italiens.

L'un de nous [M. L. (1)] a daté récemment, grâce aux microfaunes, les termes de cet ensemble qui, en réalité, débute au Cénomanien et s'étend verticalement jusqu'au Maestrichtien, la question d'un passage de ses couches les plus élevées au Paléocène demeurant réservée.

Or l'Apennin septentrional, en particulier l'Apennin ligure comporte une grande extension de couches à Helminthoïdes que les diverses feuilles de la Carte géologique d'Italie au 1/100 000e indiquent tantôt sous le sigle e^{1-2}, tantôt sous le sigle *al* (Alberese) et qu'elles rapportent à l'Éocène.

La série est pratiquement stérile. Dans l'immense surface considérée, les auteurs anciens n'ont cité que six exemplaires isolés d'Inocérames et d'Ammonites; mais ces fossiles furent perdus et leur provenance controuvée. Teichmüller et Schneider ([2]) se référant à ces citations douteuses adoptèrent dans leur carte (*pl.* 1) un âge turonien sénonien pour ce « Kreideflysch ». Si Merla ([3]) attribue à l'Alberese un âge « crétacé supérieur-Éocène », la coutume est encore de rapporter l'Alberese à Helminthoïdes à l'Éocène. Rovereto avait fait tailler jadis des plaques minces de cette formation, mais, dans un temps où la micropaléontologie en était à ses balbutiements, elles ne lui révélèrent rien. La question restait donc ouverte et les précisions apportées quant aux Alpes Maritimes la posèrent à nouveau.

L'un de nous (S. C.) reprit les préparations de son prédécesseur, qui sont conservées à l'Istituto di Geologia de l'Université de Gênes et nous organisâmes en commun de rapides excursions dont la présente Note apporte les premiers résultats.

A l'Est de la zone Sestri-Voltaggio une zone subméridienne dans laquelle est creusé le bassin de Torrente Polcevera, est constituée de bas en haut par des formations dites *Argilloscisti* puis *Scisti galestrini* qui, pendant à l'Est, disparaissent sous un puissant complexe d'Alberese régnant depuis les abords de Gênes jusque vers le Nord où il disparaît sous le Tongrien transgressif.

Plus à l'Est, l'Alberese, irrégulièrement gauchi et entamé par l'érosion, laisse réapparaître de vastes et complexes affleurements de *scisti galestrini* : boutonnière de Montoggio, Pian di Croce, abords de Struppa, enfin, plus à l'Est, région de Torriglia, etc.

Nos comparaisons qui ont porté sur le polygone Gênes-Ronco-Isola del Cantone-Torriglia-Barrage sur le Brugneto-Passo di Scoffera, nous ont permis d'y établir l'identité des faciès et des repères stratigraphiques de la série gênoise et de celles des Alpes Maritimes sur les bases ci-après.

A l'Orient de la zone Sestri-Voltaggio, principalement formée de Trias et de Lias à pendage Est, règnent les *Argilloscisti*, qui consistent en schistes sombres sériciteux et en phyllades à passées gréseuses. Considérés comme stériles jusqu'ici, ils nous ont fourni dans la région de Busalla (coord. carte italienne 94,7/33,02) un niveau de radiolaires épigénisées en pyrite puis, au kilomètre 27 de la route, à l'Ouest d'Isolabuona, des Globigérines à cachet crétacé et des Gumbélines, enfin, au Nord-Ouest de Casella, vers le kilomètre 5,9 de la route venant de Busalla, des Globigérines identiques. Le bassin du Torrente Polcevera est creusé dans cette série. Vers

le haut, ces couches, très écrasées et contournées, passent à un complexe moins laminé, toujours de couleur sombre, équivalent probable de ce que, sur la feuille plus orientale de Rapallo, on appelle les *scisti galestrini*.

Le complexe moins écrasé qui recouvre les *argilloscisti* du Bassin du Torrente Polcevera avait été distingué par Rovereto, dont les minutes sont conservées à l'Université de Gênes; mais Sacco et Peretti, en publiant la feuille *Genova*, n'ont pas conservé cette séparation. La distinction est toutefois à retenir.

Les *scisti galestrini*, visibles à l'Est du Bassin du Torrente Polcevera, sont constitués par une alternance de grès et de schistes brunâtres peu ou pas écrasés qui admettent vers leur partie supérieure des niveaux manganésifères suivis de schistes pélitiques rouge-cuivre et verts, puissants d'une quinzaine de mètres. Ceux-ci se situent à la base de la puissante masse de l'Alberese. L'ensemble correspond trait pour trait au « complexe inférieur » défini dans les Alpes Maritimes franco-italiennes où il est daté du Cénomanien (M. L.).

Coupé par la route du Val Sardorella conduisant à Sant Olcese, ce « complexe inférieur » ne nous a fourni aucune microfaune, mais les schistes rouges et verts qui le couronnent, encore que localement masqués par les éboulis ou la végétation, apparaissent constamment. Nous les avons observés vers S. Olcese, sous le piton du Monte Tullo, vers Baveri, dans le Rio della Casetta (Ouest du Pian de Croce) enfin tout autour de la boutonnière de Montoggio, dont le cœur est formé de *scisti galestrini*.

Plus à l'Est, vers Laccio, réapparaissant sous l'Alberese, ce même complexe inférieur a fourni des Globigérines et des Gumbélines identiques à celles qui avaient été recueillies dans cette même position dans les Alpes Maritimes franco-italiennes.

Plus à l'Est encore, dans la région de Torriglia (route à l'Est de Porto, accédant au barrage du Brugneto) à un niveau inférieur à l'horizon manganésifère, affleurent des Roches vertes qui semblent se situer dans la « série inférieure tithonico-crétacée » de Rovereto ([4]). Elles sont insérées dans des couches schisto-gréseuses sombres où s'observent des passées calcaires et microbréchiques, des radiolarites, des ophicalcites et des lits minces d'un calcaire siliceux, qui nous a fourni des squelettes de Radiolaires et surtout des restes de Calpionelles parmi lesquelles *Tintinopsella* gr. de *cadischiana* (Valanginien). Les schistes microbréchiques contiennent dans leur ciment des Globigérines de type crétacé et, parmi leurs gravillons, des débris de dolomies puis de calcaires à Radiolaires identiques à ceux qui sont directement associés aux Roches vertes. L'un de ces derniers contient *Stomiosphæra minutissima*, forme connue du Malm supérieur au Crétacé inférieur (détermination de M. Durand-Delga). On peut donc admettre que les *scisti galestrini* subordonnés aux formations cénomaniennes compor-

tent ici du Malm supérieur et du Crétacé inférieur. Ces données correspondent très bien à la succession stratigraphique donnée par Rovereto dans le profil qui passe par le M. Prela, Torriglia et Porto [(4), p. 492, *fig.* 148].

Les schistes rouges qui terminent la série des *scisti galestrini* réapparaissent sur la feuille géologique au 1/100 000e Voghera à l'Est du grand affleurement d'Alberese, notamment dans la région de Torriglia, tant en surface que coupés par le tunnel d'amenées d'eau du Barrage du Brugneto, puis aux abords nord du Passo di Scoffera et enfin, plus au Sud, autour de la boutonnière de Bavari-S. Desiderio.

Quant à la série e^{1-2} de l'Alberese à Helminthoïdes, elle correspond, comme dans les Alpes Maritimes, à un Flysch pauvre en lits gréseux, où les alternances à sédimentation pélagique sont fortement prédominantes.

Les bancs régulièrement lités sont très pauvres en grands microforaminifères du type *Globotruncana*. En revanche, presque tous les échantillons prélevés isolément, ainsi que les niveaux des séquences systématiquement analysées, comportent d'abondantes Globigérines à cachet crétacé, des Gumbélines et des Fissurines (*Pithonella* sp.) des prismes d'Inocérames, des spicules de Spongiaires et des Radiolaires.

Les associations ci-dessus qui caractérisent indubitablement le Crétacé apparaissent dans des échantillons prélevés vers la base de l'Alberese. Nous nous sommes préoccupés de savoir ce qu'il advient dans les termes supérieurs de cette formation, et nos recherches ont porté, à cet effet, sur le secteur du Monte Alpe et du col cote 600 que franchit la route directe de Montoggio à Gênes, c'est-à-dire environ 500 m au-dessus de cette base. Une vingtaine de prélèvements furent étudiés. Tous montrent les mêmes associations à l'exclusion de toute forme tertiaire.

L'examen détaillé des matériaux recueillis et, ultérieurement, de nouveaux prélèvements méthodiques permettront d'apporter comme pour le Flysch à Helminthoïdes des Alpes Maritimes, de plus grandes précisions quant aux niveaux identifiés. Mais d'ores et déjà, dans l'ensemble, la constance, l'extrême abondance, de cette microfaune conduisent à attribuer l'Alberese au Crétacé supérieur (Cénomanien-Maestrichtien). Comme dans l'Ouest, on ne peut encore préjuger du passage du Crétacé supérieur au Paléocène. L'étude des massifs où la série est la plus complète (Monte Ebro, Monte Antola) devra être entreprise pour éclaircir ce problème. Il n'en ressort pas moins que la majeure partie sinon la totalité des formations d'Alberese à Helminthoïdes que nous avons eues sous les yeux doit désormais être rapportée — comme l'avaient fait Teichmüller et Schneider (2), puis récemment Behrmann (5) — au Crétacé supérieur et non à l'Éocène.

A en juger d'après les préparations de Rovereto que nous avons examinées

ensemble à Gênes, nous pouvons prévoir qu'il en sera de même de l'Alberese de la région de Nervi, domaine plus oriental que celui que nous avons parcouru.

Conclusion. — Les séries à Helminthoïdes des Alpes Maritimes et de l'Apennin ligure sont étroitement semblables et font suite toutes deux à un « complexe de base » assimilable à la partie supérieure des *scisti galestrini*. Toutefois la partie inférieure de la série, c'est-à-dire les *Argilloscisti*, n'ont pas été reconnus dans les Alpes Maritimes (6).

Pour le reste, les niveaux sombres manganésifères de l'une et l'autre région sont identiques. Identiques aussi les marnes rouges et vertes (7) qui constituent un si précieux repère sur le terrain et permettront, ici comme là, de définir les plissements propres à fixer les traits de la tectonique superficielle. De part et d'autre enfin, l'ensemble à Helminthoïdes, toujours pareil à lui-même, témoigne de l'alternance de phases détritiques, nettes encore que réduites, et de phases pélagiques largement développées, caractérisées, outre les organismes déjà cités, par de nombreux Coccolithophoridés. Il s'agit sans doute d'une sédimentation en mer largement ouverte, profonde, et qui a duré pendant le Crétacé supérieur au moins jusqu'au Maestrichtien inclus. C'est là un trait stratigraphique et paléogéographique que certains ont soupçonné, sur la foi de macrofossiles souvent contestés, mais qui se trouve désormais établi par les microfaunes caractéristiques de près de 200 plaques minces.

Nous ajouterons que ces conclusions ne sont encore valables que pour les formations de l'Alberese que nous avons parcourues, c'est-à-dire pour celles de la partie occidentale des Alpes ligures. Il ne nous appartient de préjuger ni de ce qui se passe plus au Sud-Est, ni de l'âge de l'Alberese terminal que nos investigations n'ont pas atteint.

(1) M. Lanteaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 7, 1957, p. 115-123.

(2) R. Teichmuller et J. Schneider, *Beiträge z. Geol. der westlichen Mediterrangebiet*, fasc. 15, Göttingen, 1935.

(3) G. Merla, *Essay on the Geology of the Northern Apennines* (*Agip Mineraria*, 1957).

(4) G. Rovereto, *Mem. Soc. Geol. It.*, II, 1939.

(5) R. Behrmann, *Geotektonische Forschungen*, n° 12, Berlin, 1958.

(6) Pour deux d'entre nous (M. L. et P. F.) cette absence est due au fait que la série de cette région, charriée, a perdu ses termes inférieurs.

(7) Merla, *loc. cit.*, rapporte les marnes rouges de Montoggio et de la boutonnière de Bavari aux *scisti policromi* du Crétacé supérieur-Éocène, alors qu'ici, subordonnées à l'Alberese, elles ne peuvent être que cénomaniennes.

BIOSPÉOLOGIE. — *Sur l'édification de logettes de mue et de parturition chez les Isopodes terrestres troglobies, et sur certains phénomènes de convergence observés dans le comportement des animaux cavernicoles.* Note de M. **Albert Vandel.**

R. Jeannel ([1]) a signalé, à maintes reprises, la rareté, ou même l'absence totale, de données relatives aux premiers états des animaux troglobies. J'ai moi-même ([2]) fait état de nos ignorances en ce qui concerne les Isopodes terrestres. Les installations dont dispose le Laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche Scientifique ont permis de poursuivre sans difficulté l'élevage de l'un des Isopodes cavernicoles les plus caractéristiques des grottes pyrénéennes, *Scotoniscus macromelos* Racovitza, et de résoudre par là-même le problème qu'il posait aux biospéologues.

Cet Isopode s'enferme, au moment de la mue, dans une logette qu'on peut désigner sous le nom de *logette de mue*. Cette logette est de forme sphérique ou ovoïde. Sa partie inférieure est creusée dans l'argile. Sa voûte est constituée, soit par de l'argile, soit par un toit formé par un morceau de feuille ou d'écorce. Sa paroi intérieure est parfaitement lissée. Les dimensions de la logette varient entre 3,5×2 et 8×5,5 mm.

Il convient de noter l'absence de corrélation entre la taille des logettes et les dimensions des individus renfermés à leur intérieur. En voici un exemple : six individus appartenant à la même portée, et par conséquent de même taille (3×1 mm) furent observés, en période de mue, enfermés dans six logettes de formes et de tailles fort différentes : 6,5×5, 6×5, 4,5×2, 3,5×3, 3,5×2,5, 3,5×2 mm.

L'édification d'une logette de mue ne représente pas un facteur indispensable à l'accomplissement d'une mue normale. Lorsque les *Scotoniscus* ne disposent point de matériaux propres à la construction de la logette, ou lorsqu'ils sont dérangés au cours de la période de mue, ils se comportent comme les Isopodes épigés et muent à la surface du substrat.

On sait que, chez les Isopodes, la ponte est précédée d'une mue qui libère les oostégites. Aussi, devait-on s'attendre à ce que les femelles s'enferment à l'intérieur d'une logette dans le temps qu'elles deviennent ovigères. Les élevages ont permis de vérifier cette induction et d'observer les femelles ovigères enfermées dans une logette particulièrement spacieuse. C'est très certainement dans ce comportement si particulier qu'il convient de rechercher la raison pour laquelle on récolte si rarement dans les grottes des femelles ovigères d'Isopodes terrestres troglobies, tandis qu'on recueille en abondance les formes de reproduction des Oniscoïdes épigés.

La construction d'une logette de mue (et de parturition) représente un comportement propre aux Isopodes cavernicoles; il est inconnu chez les

formes épigées. On peut penser qu'il est lié à la vie souterraine, et plus particulièrement à la présence d'argile dans les grottes. D'autres observations confirment cette interprétation. Les Isopodes myrmécophiles du genre *Platyarthrus* sont en général classés dans la catégorie des *synœques* (Wasmann); en fait, ce sont bien plutôt des endogés qui contractent avec les Fourmis des rapports assez lâches. Or, les observations de C. Crawley ([3]), mises en doute par Mathes et Strouhal ([4]), mais confirmées par les miennes propres, établissent que, *lorsqu'on lui fournit de l'argile*, *Platyarthrus hoffmannseggi* s'enferme dans une logette au temps de la mue et de la parturition. Par contre, élevé dans un nid Janet, il mue à la surface du plâtre, à la façon des Isopodes épigés. Ainsi, les *Platyarthrus* endogés se comportent exactement comme les *Scotoniscus* cavernicoles. Il est probable que d'autres Isopodes endogés se comportent de façon analogue.

Un tel comportement n'est d'ailleurs nullement l'apanage des Isopodes menant une vie souterraine. On l'observe également chez des cavernicoles appartenant à des groupes zoologiques tout différents. Mme Deleurance-Glaçon ([5]), ([6]) a établi que les larves de *Bathysciinæ* cavernicoles confectionnent des logettes de mue, complètement inconnues chez les Coléoptères épigés.

L'argile de grottes détermine un autre type de comportement, tout d'abord observé par l'Agent du Laboratoire souterrain, M. Michel Bouillon. Il est très largement répandu chez les cavernicoles terrestres, encore que sa signification nous échappe dans l'état actuel de nos connaissances. Il est, en tout cas, différent du creusement des « terriers » dans lesquels se logent les cavernicoles aquatiques (*Niphargus*, *Stenasellus*). L'argile qui remplit le fond des récipients d'élevage est, d'ordinaire, criblée de trous ou de perforations qui sont l'œuvre des cavernicoles. Ce comportement s'observe chez les *Trechinæ* (*Aphænops*), les *Bathysciinæ* (*Speonomus*), les Diplopodes du genre *Typhloblaniulus*, les Isopodes terrestres du genre *Scotoniscus*. L'argile extraite de ces « sondages » est rejetée en dehors de l'orifice, soit sous forme de « sciure » (*Aphænops*), soit débitée en « moellons » disposés régulièrement en une muraille circulaire qui entoure le point de creusement (*Scotoniscus*). Mais, jamais, les cavernicoles terrestres ne demeurent en permanence dans ces « puits de sondage ».

On relève donc, dans leur comportement vis-à-vis de l'argile, de remarquables convergences chez les cavernicoles, quel que soit le groupe zoologique auquel ils appartiennent. L'étude du comportement confirme ce que les recherches sur la physiologie et le développement des cavernicoles avaient déjà établi : à savoir que la vie en milieu souterrain entraîne des altérations profondes des fonctionnements normaux, et que *ces fonctionnements sont, de façon constante, modifiés dans le même sens*, quel que soit l'organisme considéré. Qu'il suffise de rappeler, sur le plan physiologique,

le ralentissement du métabolisme qui caractérise tous les cavernicoles, aussi bien terrestres qu'aquatiques [Burbank et Edwards (7), Mme Dresco-Derouet (8), (9)]; sur le plan de la reproduction, la diminution du nombre des œufs corrélative de l'accroissement de leur taille, constatée chez les *Trechinæ* (*Aphænops*), les *Bathysciinæ* [Mme Deleurance-Glaçon (10)], les Araignées des genres *Leptoneta* et *Telema* [Fage (11)], et les Copépodes du genre *Spelæocyclops* (Chappuis); enfin, sur le plan ontogénique, le raccourcissement de la vie larvaire libre, concomitante de la suppression de toute alimentation, de tout accroissement et de tout phénomène de mue, ce type de développement étant caractéristique des représentants cavernicoles les plus spécialisés de la sous-famille des *Bathysciinæ* [Mme Deleurance-Glaçon (5), (6)], et, très probablement aussi, des *Trechinæ* du genre *Aphænops*.

(1) R. Jeannel, *Archiv. Zool. expér. gén.*, (5), 7, 1911, p. 1-641; *Ibid.*, 59, 1920, p. 509-542; *Annal. Soc. Entomol. France*, 90, 1922, p. 161-192.
(2) A. Vandel, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 82, 1947, p. 263-275.
(3) C. Crawley, *Entomol. Rec.*, 22, 1910, p. 129-130.
(4) I. Mathes et H. Strouhal, *Z. Morphol. Oekol. Tiere*, 43, 1954, p. 82-93.
(5) S. Glaçon, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 679.
(6) S. Deleurance, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2318.
(7) W. D. et M. P. Burbanck et J. P. Edwards, *Ecology*, 29, 1948, p. 360-367.
(8) L. Dresco, *Étude biologique comparée de quelques espèces d'Araignées lucicoles et troglophiles* (1re *Thèse*, Paris, 1958).
(9) L. Dresco, *Contribution à l'étude de la biologie de deux Crustacés aquatiques cavernicoles* (2e *Thèse*, Paris, 1958).
(10) S. Deleurance, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 752.
(11) L. Fage, *Archiv. Zool. expér. gén.*, 71, 1931, p. 99-291.

(*Laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche scientifique, Moulis, Ariège.*)

M. **Philibert Guinier** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *La Truffe*.

M. **Hans von Euler** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Kemiska Arbeten*, volume 18, qui contient des Mémoires dont il est l'auteur.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** :

La grotte de Fontéchevade. Première partie, par Mlle Germaine Henri-Martin; Deuxième partie, par M. Henri-V. Vallois; Troisième partie, par Mlle Henriette

ALIMEN, M. CAMILLE ARAMBOURG et Mlle A. SCHREUDER avec la collaboration de Mlle G. HENRI-MARTIN, MM. JACQUES BERLIOZ et J. BOUCHUD.

CORRESPONDANCE.

Le Recteur de l'**UNIVERSITÉ DE TÉHÉRAN** adresse les condoléances de cet Organisme à l'occasion de la mort de M. *Pierre Lejay*.

M. **JEAN GOGUEL** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Charles Mauguin*.

L'Académie est informée de la quatrième Session du **CONGRÈS PANAFRICAIN DE PRÉHISTOIRE**, qui se tiendra à Léopoldville, en août 1959.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° CLAUDE CUÉNOT. *Pierre Teilhard de Chardin. Les grandes étapes de son évolution ;*

2° Traité du Calcul des probabilités et de ses applications, par EMILE BOREL. Tome I. *Les principes de la théorie des probabilités*. Fascicule I. *Principes et formules classiques du Calcul des probabilités*. Leçons professées à la Faculté des sciences de Paris, par M. ÉMILE BOREL ; rédigées par M. RENÉ LAGRANGE. Deuxième édition ;

3° Publications du Centre de recherches sahariennes. Série biologie, n° 1. *Écologie et peuplement entomologique des sables vifs du Sahara Nord-occidental*, par FRANKLIN PIERRE ;

4° Mémoires pour servir à l'explication de la Carte géologique de la France : Département de la Guyane française. *Essai sur la morphologie de la Guyane*, par BORIS CHOUBERT ;

5° *Exposé des travaux de l'Institut géographique national* (*Années* 1952-1953). *Texte* et *Planches* ;

6° E. W. SALPETER, S. J. *The Vatican collection of meteorites ;*

7° *Caroli Linnaei diaeta naturalis*, 1733. *Linnés tankar om ett naturenligt levnadssätt*, par ARVID HJ. UGGLA ;

8° The theory of Committees and Elections. *Borda, Condorcet and Laplace*, par DUNCAN BLACK ;

9° Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » e Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales. *Publicaciones de extension cultural y didactica*, n° 1. *Curso de entomologia organizado y dictado por la Sociedad entomologica Argentina*;

10° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Emile Victor. *Bulletin d'information*, n° 1.

ALGÈBRE. — *Calculs de conséquences et tableaux d'épreuve pour les classes algébriques générales d'anneaux booléiens à opérateurs*. Note de M. **Marcel Guillaume**, présentée par M. Paul Montel.

Anneau booléien à opérateurs (en abrégé : *ABO*) traduit « boolean algebra with operators » (1). — Le *type* d'un *ABO* A est la suite $(m_n)_{n \in \mathrm{N}}$, ou pour tout $n \in \mathrm{N}$, m_n est le cardinal de l'ensemble des opérateurs n-aires (2) non booléiens (3) de A : un *ABO* de type o, o, ..., o, ... est un anneau booléien ordinaire. L'*ordre booléien* d'un *ABO* A est la relation $\leqq$ définie dans A par $x \leqq y \Leftrightarrow x = x.y$. Si $n \in \mathrm{N}$, la $n^{ième}$ *fonction-identité* (2) sur la classe algébrique générale **K** des *ABO* d'un type donné est la fonction $f^{(n)}$ qui à tout $\mathrm{A} \in \mathbf{K}$ et à toute suite d'au moins $n+1$ éléments de A, fait correspondre le $(n+1)^{ième}$ élément de cette suite. Si $\mathcal{J} = (f^{(n)})_{n \in \mathrm{N}}$, les *fonctions booléiennes* [resp. *algébriques sur* **K** (4)] sont : 1° celles de $\mathcal{J}$ et 2° pour tout $m \in \mathrm{N}$, $f[h_0, h_1, \ldots, h_{m-1}]$ lorsque $h_0, h_1, \ldots, h_{m-1}$ le sont toutes et lorsque f est un des opérateurs m-aires booléiens (resp. booléiens ou non) des *ABO* de **K**. Muni d'opérateurs évidents, l'ensemble $\mathcal{A}$ des fonctions algébriques sur **K** est un *ABO* de **K**. Si $\mathrm{P} \cup \mathrm{Q}$ en est une partie finie, on dira que la *conséquence* $\mathrm{P} \vdash \mathrm{Q}$ est *exacte* si $\prod_{h \in \mathrm{P}} h \leqq \sum_{k \in \mathrm{Q}} k$ $\left(\text{conventions : } \prod_{h \in \emptyset} h = 1 \text{ et } \sum_{k \in \emptyset} k = 0\right)$.

A partir d'ici, nous nous bornons au cas où le type des *ABO* de **K** est o, o, 2, 1, o, o, ..., o, ..., mais ce qui suit se généralise aussitôt d'une façon évidente au cas d'un type absolument quelconque. Les opérateurs binaires (resp. ternaires) non booléiens des *ABO* de **K** sont désignés par f_0 et f_1 (resp. f_2); si $\mathrm{R}^{[2]} \subset \mathcal{A}^2$ (resp. si $\mathrm{S}^{[3]} \subset \mathcal{A}^3$), on désignera par $f_i \mathrm{R}^{[2]} (i = 0, 1)$ (resp. par $f_2 \mathrm{S}^{[3]}$) l'ensemble des $f_i[h', h'']$ (resp. des $f_2[h', h'', h''']$), où $\langle h', h'' \rangle \in \mathrm{R}^{[2]}$ (resp. où $\langle h', h'', h''' \rangle \in \mathrm{S}^{[3]}$).

Un *calcul de conséquences*, tout à fait analogue à ceux qui correspondent à certains calculs des propositions, et permettant de calculer si une conséquence est exacte ou non, est donné par les règles :

1. Si $\mathrm{P} \vdash \mathrm{Q}$ est close ($\mathrm{P} \cap \mathrm{Q}$ non vide), elle est exacte;
2. $\mathrm{P} \cup \mathrm{Q} \subset \mathcal{J}$ et $\mathrm{P} \vdash \mathrm{Q}$ exacte $\Rightarrow \mathrm{P} \vdash \mathrm{Q}$ close;
3. $\mathrm{P}, h^- \vdash \mathrm{Q}$ et $\mathrm{P} \vdash \mathrm{Q}, h$ et $\mathrm{P}, h^- \vdash \mathrm{Q}, h$ sont simultanément exactes;

4. $P \vdash Q, k^-$ et $P, k \vdash Q$ et $P, k \vdash Q, k^-$ sont simultanément exactes;

5. $P, h'.h'' \vdash Q$ exacte $\Leftrightarrow P, h', h'' \vdash Q$ exacte $\Leftrightarrow P, h'.h'', h', h'' \vdash Q$ exacte;

6. $P \vdash Q, k'+k''$ exacte $\Leftrightarrow P \vdash Q, k', k''$ exacte $\Leftrightarrow P \vdash Q, k'+k'', k', k''$ exacte;

7. $P, h'+h'' \vdash Q$ exacte $\Leftrightarrow P, h' \vdash Q$ et $P, h'' \vdash Q$ exactes $\Leftrightarrow P, h'+h'', h' \vdash Q$ et $P, h'+h'', h'' \vdash Q$ exactes:

8. $P \vdash Q, k'.k''$ exacte $\Leftrightarrow P \vdash Q, k'$ et $P \vdash Q, k''$ exactes $\Leftrightarrow P \vdash Q, k'.k'', k'$ et $P \vdash Q, k'.k'', k''$ exactes;

9. $h' \vdash k'$ et $h'' \vdash k''$ exactes $\Rightarrow f_i[h', h''] \vdash f_i[k', k'']$ exacte $(i = 0, 1)$;

10. $h' \vdash k'$ et $h'' \vdash k''$ et $h''' \vdash k'''$ exactes $\Rightarrow f_2[h', h'', h'''] \vdash f_2[k', k'', k''']$ exacte ;

11. Si (γ) : $H, f_0 P_0^{[2]}, f_1 P_1^{[2]}, f_2 P_2^{[3]} \vdash J, f_0 Q_0^{[2]}, f_1 Q_1^{[2]}, f_2 Q_2^{[3]}$ est exacte, mais non close, et vérifie une condition (R), on a l'un au moins des cas : *a*. pour $i = 0$ ou $i = 1$ il existe $\langle\langle h', h''\rangle, \langle k', k''\rangle\rangle, \in P_i^{[2]} \times Q_i^{[2]}$ tel que les *i-résolvantes associées* $h' \vdash k'$ et $h'' \vdash k''$ sont exactes, ou *b*. il existe $\langle\langle h', h'', h'''\rangle, \langle k', k'', k'''\rangle\rangle \in P_2^{[3]} \times Q_2^{[3]}$ tel que les 2-*résolvantes associées* $h' \vdash k'$ et $h'' \vdash k''$ et $h''' \vdash k'''$ sont exactes.

La conséquence (γ) sera dite *i-essentielle* $(i = 0, 1)$ (resp. 2-*essentielle*) si $Q_i^{[2]} = \emptyset$ (resp. $Q_2^{[3]} = \emptyset$). Des propositions précédentes, 1 est triviale; 2, une conséquence immédiate des définitions; 3, 4, 5, 6, 7 et 8 reformulent des propriétés bien connues de l'ordre booléien; 9 et 10 résultent immédiatement de la croissance des opérateurs f_0, f_1 et f_2 relativement à chacun de leurs arguments. En posant $f^{(n)\star} = f^{(n)}$ pour $n \in \mathrm{N}$; $(h_0 \circ h_1)^\star = h_0^\star \circ h_1^\star (\circ = +, .)$ pour $\langle h_0, h_1\rangle \in \mathcal{A}^2$; $(f_i[h_0, h_1])^\star = 0 (i = 0, 1)$ s'il existe $\langle k', k''\rangle \in Q_i^{[2]}$ tel que $h_0 \vdash k'$ et $h_1 \vdash k''$ sont exactes, et $(f_i[h_0, h_1])^\star = 1$ sinon; et $(f_2[h_0, h_1, h_2])^\star = 0$ s'il existe $\langle k', k'', k'''\rangle \in Q_2^{[3]}$ tel que $h_0 \vdash k'$ et $h_1 \vdash k''$ et $h_2 \vdash k'''$ sont exactes, et $(f^2[h_0, h_1, h_2])^\star = 1$ sinon, on définit un **K**-homomorphisme de $\mathcal{A}$ dans l'ensemble des fonctions booléiennes, muni d'opérateurs évidents, ce qui permet, si (R) est « $H \cap J \subset \mathcal{J}$ », de déduire une contradiction en supposant vérifiées toutes les conditions de 11, sauf *a* et *b*.

Les règles 1 et 2, ainsi que les secondes équivalences de 3, 4, 5, 6, 7 et 8, donnent aussi des conditions de *saturation* (6) pour une méthode de construction de *tableaux d'épreuve* analogues aux « tableaux sémantiques » correspondant à certains calculs propositionnels (5); la règle de *résolution* (6) correspondante est justement donnée par 11 si (R) est la condition de saturation. Si elle est dénuée d'occurrences de conséquences closes, une *partie constructive* (6) A d'un tel tableau peut fournir un *ABO* de **K**, à savoir $\mathfrak{P}(A)$ muni des opérateurs $S_i (i = 0, 1)$, binaires tels que $\Gamma \in S_i(B_0, B_1)$ lorsque Γ possède un couple de *i*-résolvantes associées dont la première est sous-conséquence d'un élément de B_0 immédiatement précédé dans A par Γ tandis que la seconde est sous-conséquence d'un élément de B_1 immédiatement précédé dans A par Γ, ou lorsque Γ est occurrence d'une conséquence *i*-essentielle,

et S_2, ternaire, tel que $\Gamma \in S_2(B_0, B_1, B_2)$ lorsque Γ possède un triplet de 2-résolvantes associées dont la première est sous-conséquence d'un élément de B_0 immédiatement précédé dans A par Γ, la seconde sous-conséquence d'un élément de B_1 immédiatement précédé dans A par Γ, et la troisième, sous-conséquence d'un élément de B_2 immédiatement précédé dans A par Γ, ou lorsque Γ est occurrence d'une conséquence 2-essentielle. On a ainsi les clefs de voûte de deux démonstrations de ce que la clôture (resp. la non-clôture) d'*un* tableau d'épreuve *caractérise* l'exactitude (resp. l'inexactitude) de la conséquence pour laquelle il est construit.

(1) *Voir* l'article portant ce titre, par B. JONSSON et A. TARSKI, *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 891-939 et 74, 1952, p. 127-162.

(2) Terminologie de B. JONSSON et A. TARSKI, *loc. cit.*

(3) Les opérateurs booléiens sont +, ., 0,1. Il y a lieu de garder présent à l'esprit que + est ici le dual de ., et non l'addition modulo 2.

(4) Terminologie adaptée de A. TARSKI et J. C. C. MC KINSEY, *Ann. Math.*, 45, 1944, p. 141-191.

(5) *Cf.* M. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1140 et 2207.

(6) Terminologie transposée de M. GUILLAUME, *lot. cit.* [*voir* (5)].

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La transformation de Stieltjes et le calcul symbolique*. Note (*) de M. **JOHN CARSTOIU**, présentée par M. Henri Villat.

La transformation de Stieltjes est, comme on le sait, une itération de la transformation de Laplace; elle a fait l'objet de nombreuses études (1) et des tables ont été construites (2).

Dans cette Note, nous allons considérer cette transformation comme l'image d'une fonction (au sens du calcul symbolique), que nous nous proposons de déterminer. Les applications de cette nouvelle correspondance sont nombreuses et nous allons en donner ici quelques-unes. Nous renvoyons pour les notations utilisées et quelques résultats au *Formulaire* (3) et supplément au *Formulaire* pour le calcul symbolique (4).

1. Soit

$$\varphi(p) \subset f(t).$$

Nous allons montrer que

$$p\int_0^\infty \frac{f(x)}{p+x}\,dx \subset \frac{\varphi(t)}{t}. \tag{1}$$

La démonstration est simple. Partons de la correspondance $(p/(p+x) \subset e^{-xt})$. On aura aussitôt

$$p\int_0^\infty \frac{f(x)}{p+x}\,dx \subset \int_0^\infty e^{-xt} f(x)\,dx = \frac{\varphi(t)}{t},$$

qui prouve la relation (1)

En divisant par p le premier membre de (1), on obtient

$$(2)\qquad \int_0^\infty \frac{f(x)}{p+x}\,dx \subset \int_0^t \frac{\varphi(\xi)}{\xi}\,d\xi.$$

D'autre part, si

$$\varphi(t) \supset g(p),$$

alors la formule (2) implique

$$(3)\qquad \int_0^\infty \frac{f(x)}{p+x}\,dx = \int_p^\infty \frac{g(u)}{u}\,du,$$

qui, par dérivation par rapport à p, conduit à une formule donnée par M. Pierre Humbert ([5]) et qui, au fond, définit la transformation de Stieltjes.

En appliquant à (1), la formule

$$t^n f(t) \supset (-1)^n p \frac{d^n}{dp^n}\left[\frac{\varphi(p)}{p}\right],$$

on obtient

$$(4)\qquad t^{n-1}\varphi(t) \supset n!\,p \int_0^\infty \frac{f(x)}{(p+x)^{n+1}}\,dx,$$

qui pour $n=1$, se réduit à une autre formule intéressante donnée par M. Humbert ([6]).

La formule (4) a comme simple conséquence

$$(5)\qquad \int_0^\infty t^{n-2}\varphi(t)\,dt = (n-1)!\int_0^\infty x^{-n} f(x)\,dx,$$

à condition que les intégrales existent.

2. Supposons que

$$(6)\qquad f(t) \supset p\psi'(p);$$

alors, il vient

$$(7)\qquad \int_p^\infty \frac{f(x-p)}{x}\,dx \subset \psi(t) - \psi(0).$$

Prenons, par exemple,

$$J_0(t) \supset \frac{p}{\sqrt{p^2+1}} = p\frac{d}{dp}(\operatorname{arg\,sh} p).$$

La formule (7) donne

$$(8)\qquad \int_p^\infty \frac{J_0(x-p)}{x}\,dx \subset \operatorname{arg\,sh} t.$$

D'autre part, une formule d'addition connue ([7]), modifiée pour les circonstances, donne

$$(9)\qquad J_0(x-p) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(x)\,J_m(p) = J_0(x)\,J_0(p) + 2\sum_{m=1}^{\infty} J_m(x)\,J_m(p).$$

En remplaçant dans la formule (8) et en introduisant les fonctions de Bessel intégrales, on obtient

$$(10) \qquad J_0(p)\,Ji_0(p) + 2\sum_{m=1}^{\infty} J_m(p)\,Ji_m(p) \subset \arg \operatorname{sh} t \supset \frac{\pi}{2}[H_0(p) - Y_0(y)],$$

d'où une formule qui nous semble nouvelle.

3. Finissons cette Note avec un mot sur la solution de l'équation intégrale de Stieltjes. Si dans la formule (3), on met

$$\int_0^\infty \frac{g(u)}{u}\,du = h(p),$$

alors

$$(11) \qquad g(p) = -ph'(p).$$

Mais, $g(p) \subset \varphi(t)$ et $\varphi(p) \subset f(t)$. Il s'ensuit que deux applications successives de l'intégrale de Bromwhich-Wagner donneront directement la solution cherchée. Au fait, on se heurte à quelques difficultés analytiques, notamment le prolongement de la *mesure* de Dirac $\delta(t)$ dans le domaine complexe. Ce qui explique d'ailleurs pourquoi on a cherché cette solution par des procédés plus ou moins indirects ([10]). La méthode directe esquissée plus haut demande donc l'attention particulière des mathématiciens.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

([1]) *Voir* notamment D. V. WIDDER, *The Laplace Transform*, Princeton University Press, 1946, p. 325-390.

([2]) ERDELY, MAGNUS, OBERHETTINGER et TRICOMI, *Tables of Integral Transforms*, 2 Mc Graw Hill, 1954, p. 215-233.

([3]) N. W. MC LACHLAN et P. HUMBERT, *Mém. Sc. Math.*, 100, 2e éd., 1950.

([4]) N. W. MC LACHLAN, P. HUMBERT et L. POLI, *Mém. Sc. Math.*, 113, 1950.

([5]) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 65, 1937, p. 119.

([6]) *Loc. cit.*, (4), p. 17.

([7]) G. N. WATSON, *Theory of Bessel Functions*, 2e éd., 1944, Ca mbridge University Press, 1944, p. 30.

([8]) (*a*) *Loc. cit.* ([1]), p. 338-341; (*b*) E. C. TITCHMARSH, *Theory of Fourier Integrals*, Oxford University Press, 1948, p. 317-319; (*c*) B. VAN DER POL et H. BREMMER, *Operational Calculus*, Cambridge University Press, 1955, p. 305-306.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Définition globale du tenseur de structure d'une G-structure.* Note (*) de M. **DANIEL BERNARD**, transmise par M. Joseph Pérès.

Définition d'une G-structure par un espace de repères; tenseur associé à une forme tensorielle sur un fibré quelconque ou sur un espace de repères. Torsions des différentes connexions sur un espace de repères et tenseur de structure. Applications à l'intégrabilité des G-structures, au calcul des tenseurs de structure de G-structures réductibles ou équivalentes à une structure donnée.

1. Soit E l'espace fibré des repères linéaires de la variété V_n, et θ la 1-forme fondamentale sur E à valeurs dans R_n. Nous appellerons *espace de repères sur* V_n tout sous-espace fibré principal différentiable [II] (1) $H \subset E$; la restriction ω de θ à H est une 1-forme tensorielle à valeurs dans R_n, telle que

$$\omega(D_g . \mathcal{T}_z) = \overset{-1}{g} . \omega(\mathcal{T}_z), \tag{1}$$

$$\omega(\mathcal{T}_z) = 0 \quad \leftrightarrow \quad p(\mathcal{T}_z) = 0. \tag{2}$$

Réciproquement, si un fibré différentiable H de groupe G [G sous-groupe fermé de $L_n = G^l(n, R)$] est muni d'une 1-forme ω satisfaisant à ces conditions, il admet un plongement différentiable unique i sur un s. e. f. dif. de E, tel que $i^* \theta = \omega$. On peut donc encore appeler espace de repères un tel couple H, ω et sa donnée équivaut à celle d'une G-structure.

Si B est un fibré principal sur V_n de groupe Γ, et Λ une q-forme sur B à valeurs dans M de type $\mathcal{R}(\Gamma)$, *le tenseur associé à* Λ noté $t\Lambda$ est la fonction sur le produit fibré $B \boxtimes E$ à valeurs dans $M \otimes \overset{q}{\wedge} R^{n*}$ définie univoquement par

$$f^* \Lambda = (t\Lambda) . (\overset{q}{\wedge} g^* \theta) \quad (2) \tag{3}$$

f (resp g) désignant l'application canonique de $B \boxtimes E$ sur B (resp sur E). C'est un tenseur de type $\rho(\Gamma \times L_n)$ avec $\rho(g, l) = \mathcal{R}(g) \otimes \overset{q}{\wedge} l^{-1}$. Lorsque B est un espace de repères (H, ω), H s'identifie au sous-espace diagonal de $H \boxtimes H \subset H \boxtimes E$ et, par cette identification, $t\Lambda$ induit sur H un tenseur de type $\rho(G) (\rho(g) = \mathcal{R}(g) \otimes \overset{q}{\wedge} g^{-1})$ qui sera appelé *tenseur associé à* Λ *sur* H et encore noté $t\Lambda$. La relation (3) devient

$$\Lambda = (t\Lambda) . \overset{q}{\wedge} \omega. \tag{4}$$

Enfin si $H = E$, $t\Lambda$ n'est autre que le tenseur canoniquement associé à Λ.

2. Soient S une G-structure définie par un espace de repères H, ω ; γ une connexion infinitésimale sur H de forme π (à valeurs dans l'algèbre de Lie $\underline{G}$ de G) et ∇ la différentiation covariante associée. La torsion de γ est la 2-forme sur H (tensorielle du même type que ω)

$$\Sigma = \nabla \omega = d\omega + \pi . \omega \quad (2),$$

$t\Sigma$ est à valeurs dans $P = R_n \otimes \overset{2}{\wedge} R_n^*$ et de type $R(G) (\mathcal{R}(g) = g \otimes \overset{2}{\wedge} g^{-1})$. Pour une autre connexion γ', $\Sigma' = \nabla' \omega = d\omega + \pi' . \omega$ de sorte que $\Sigma' - \Sigma = (\pi' - \pi) . \omega$ où $u = \pi' - \pi$ est une 1-forme sur H à valeurs dans $\underline{G}$ de type adjoint et $tu = \xi$ est un tenseur à valeurs dans $N = G \otimes R_n^*$ de type $Q(G)$ $(Q(g) = \mathrm{ad}\, g \otimes g^{-1})$. Si l'on prend sur R_n la base canonique $\{e_i\}$, sur $\underline{G}$ une base $\{\varepsilon_\rho = (a^i_{j\rho})\}$, sur R_n^*, N et P les bases correspondantes, on a, en

utilisant (4) :

$$u = u^\rho \otimes \varepsilon_\rho, \qquad u^\rho = \xi^\rho_k \omega^k, \qquad \omega = \omega^i \otimes e_i;$$

$$\Sigma'^i - \Sigma^i = a^i_{j\rho} \xi^\rho_k \omega^k \wedge \omega^j = \frac{1}{2}(a^i_{k\rho}\xi^\rho_j - a^i_{j\rho}\xi^\rho_k)\omega^j \wedge \omega^k = \frac{1}{2}(\mathrm{A} \circ \xi)^i_{jk} \omega^j \wedge \omega^k,$$

soit

$$t\Sigma' - t\Sigma = t(\Sigma' - \Sigma) = \mathrm{A} \circ \xi, \tag{5}$$

A étant l'application linéaire $\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{P}$ définie dans [III]. On établit

$$\mathrm{A} \circ \mathrm{Q}(g) = \mathcal{R}(g) \circ \mathrm{A}. \tag{6}$$

d'où découlent l'invariance de $\mathrm{V} = \mathrm{A}(\mathrm{M})$ par $\mathcal{R}(g)$ et le fait que $\mathcal{R}(g)$ passe au quotient dans $\mathrm{M} = \mathrm{P}/\mathrm{V}$ en posant $\rho(g) \circ \alpha = \alpha \circ \mathcal{R}(g)$ (α, projection canonique $\mathrm{P} \rightarrow \mathrm{M}$). L'égalité (5) et le type tensoriel de $t\Sigma$ entraînent que $\alpha \circ t\Sigma' = \alpha \circ t\Sigma$ constituent un même tenseur t_{S} sur H de type $\rho(\mathrm{G})$ à valeurs dans M qui n'est autre que le tenseur de structure de S[III], lequel a ainsi une définition globale :

Proposition 2. — *Le tenseur de structure d'une* G-*structure définie par un espace de repères* H *sur* V_n *est le composé du tenseur de torsion de l'une quelconque des connexions infinitésimales définies sur* H *et de la projection canonique* α.

Réciproquement, soit Σ' une 2-forme vectorielle sur H à valeurs dans R_n : cherchons s'il existe une connexion π' dont elle soit la torsion, la condition nécessaire $\alpha \circ t\Sigma = t_{\mathrm{S}}$ étant réalisée. Avec les notations précédentes, la détermination de γ' équivaut à celle d'un tenseur ξ qui satisfasse à $\mathrm{A} \circ \xi = t\Sigma''$ ($\Sigma'' = \Sigma' - \Sigma$) sachant que $\alpha \circ t\Sigma'' = 0$. Soit M(H) [resp. P(H)] le fibré associé à H de fibre M (resp. P) G opérant sur M par Q(G) [resp. $\mathcal{R}(\mathrm{G})$]; par suite de (6), à l'homomorphisme A correspond un homomorphisme $\tilde{\mathrm{A}} : \mathrm{N}(\mathrm{H}) \rightarrow \mathrm{P}(\mathrm{H})$; à $t\Sigma''$ correspond une section σ de P(H) qui prend ses valeurs dans l'image de N(H) par $\tilde{\mathrm{A}}$; la détermination de ξ équivaut à celle de la section correspondante s de N(H) qui doit satisfaire à $\tilde{\mathrm{A}} \circ s = \sigma$. L'existence de cette section découle de ce que $\tilde{\mathrm{A}}^{-1}(0) \approx \mathrm{N}_0(\mathrm{H})$ fibré associé à H de fibre N_0 noyau de A. Énonçons

Théorème 2. — *Pour qu'une 2-forme vectorielle sur un espace de repères* H *définissant une* G-*structure* S *soit la torsion d'une connexion sur* H, *il faut et il suffit que l'on ait* $\alpha \circ t\Sigma = t_{\mathrm{S}}$.

Remarques. — Si A est surjective [$\mathrm{G} = \mathrm{L}_n$, $\mathrm{O}(n)$] $\mathrm{M} = 0$ et la torsion peut être choisie arbitrairement et, sur un espace de repères de groupe G, il existe toujours une connexion à torsion nulle. Si A est injective [premier groupe déduit de $\mathrm{G} =$ identité; par exemple $\mathrm{G} \subset \mathrm{O}(n)$] la torsion Σ, pourvu que $\alpha \circ t\Sigma = t_{\mathrm{S}}$, détermine univoquement la connexion [3]. Dans certains cas, le théorème 2 prend une forme simple qui contient des théorèmes connus [4] :

Théorème 2'. — *Si le groupe* G *est tel que* V *admette un supplémentaire* W *invariant par* $\mathcal{R}(\mathrm{G})$, *le tenseur de torsion de toute connexion sur un espace de*

repères de groupe G est la somme de deux tenseurs, $t\Sigma = (t\Sigma)_V + (t\Sigma)_W$ *à valeurs respectivement dans V et W;* $(t\Sigma)_W$ *ne dépend pas de la connexion et s'identifie à* t_S; $(t\Sigma)_V$ *ne dépend que de la connexion et peut être choisi arbitrairement : en particulier, il existe toujours une connexion dont le tenseur de torsion soit exactement réduit à* $t_S = (t\Sigma)_W$.

3. S est dite *intégrable* (⁵) si H admet des sections locales qui sont des repères naturels de coordonnées locales dont les domaines couvrent V_n.

PROPOSITION 3. — *Le tenseur de structure d'une structure intégrable est nul.* Cette proposition s'établit immédiatement; sa réciproque est évidemment fausse en général, toutefois

THÉORÈME 3. — *Si G est involutif, la nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité des G-structures analytiques.*

4. La définition globale de t_S permet un calcul commode de t_{S_2} pour S_2 équivalente ou réductible [III] à S_1. Si S_2 est équivalente à $S_1(H_2 = H_1 l$; $G_2 = l^{-1} G_1 l)$ l'automorphisme $\mathcal{R}(l^{-1})$ de P, transformant V_1 en V_2, passe au quotient et définit un isomorphisme canonique $\rho(l^{-1}) : M_1 \to M_2$, et l'on a

$$D_l^* t_{S_2} = \rho(l^{-1}) \circ t_{S_1}. \tag{7}$$

D_l étant l'application $z \in H_1 \to z.l \in H_2$. Si S_2 est réductible à S_1 ($H_1 \subset H_2$, $G_1 \subset G_2$), les inclusions $V_1 \subset V_2 \subset P$ définissent, outre α_1 et α_2, un homomorphisme $\alpha : M_1 \to M_2$ ($\alpha_2 = \alpha \circ \alpha_1$); alors si i est l'inclusion $H_1 \subset H_2$ on obtient

$$i^* t_{S_2} = \alpha \circ t_{S_1}. \tag{8}$$

Ces formules permettent de généraliser des résultats de [I].

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(¹) [I], [II] et [III] désignent les Notes de l'auteur, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1263; **243**, 1956, p. 1714 et 1821 respectivement. D'autre part, pour simplifier l'exposé, on s'est restreint ici aux G-structures réelles différentiables C^∞.

(²) M et P étant des e. v., Φ (resp. φ) une forme sur B à valeurs dans $\mathcal{L}(M, P) = P \otimes M^*$ (resp. M); $\Phi.\varphi$ est la forme à valeurs dans P, $\Phi.\varphi = \sum_{\alpha, A} \Phi^\alpha_\wedge \varphi^* \otimes f_\alpha(e_A)$ si $\Phi = \Phi^\alpha \otimes f_a$ et $\varphi = \varphi^1 \otimes e_A$. D'autre part, si β est une 1-forme sur B à valeur dans M, $\overset{q}{\wedge} \beta$ désigne la q-forme sur B à valeurs dans $\overset{q}{\wedge} M$ dont la restriction à l'espace tangent $T_y (y \in B)$ est $\overset{q}{\wedge} \beta_y$, β_y étant la restriction à T_y de β.

(³) P. LIBERMANN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1365, th. 3.

(⁴) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions*, 1955, p. 238; G. LEGRAND, *Thèse*, 1958, II, p. 20.

(⁵) C'est la terminologie de C. Ehresmann et P. Libermann, contrairement à celle de S. S. Chern (qui appelle intégrables des structures pour lesquelles t_S a une valeur constante) que l'auteur avait adoptée dans [I].

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Connexions réduites régulières.* Note de M. **André Aragnol**, transmise par M. Joseph Pérès.

Sous certaines conditions de régularité, deux espaces fibrés principaux différentiables de même base et de même groupe structural sont isomorphes s'ils possèdent deux connexions correspondant à la même connexion réduite (³). Étant donnée une connexion réduite régulière, le problème de l'existence d'un espace fibré principal admettant cette connexion réduite se ramène à un problème d'extension.

1. Soient $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, G)$ et $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, G)$ deux espaces fibrés principaux différentiables de même base $\mathfrak{X}$ et de même groupe structural G. Nous supposons dans tout ce paragraphe qu'il existe, sur $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ respectivement, deux connexions ω et ω' admettant la même connexion réduite ϖ [1], c'est-à-dire telles que $\pi_E(\omega)=\pi_{E'}(\omega')$. Nous noterons $[\mathcal{A}(\mathcal{E}, \mathcal{E}')]_x$ l'ensemble des G-isomorphismes d'une fibre $\mathcal{E}_x$ de $\mathcal{E}$ sur la fibre correspondante $\mathcal{E}'_x$ de $\mathcal{E}'$ et, naturellement, $\mathcal{A}(\mathcal{E}, \mathcal{E}')$ l'espace fibré différentiable engendré par les $[\mathcal{A}(\mathcal{E}, \mathcal{E}')]_x$, $x \in \mathfrak{X}$. Le faisceau des sections différentiables de $\mathcal{A}(\mathcal{E}, \mathcal{E}')$ sera désigné par $A(\mathcal{E}, \mathcal{E}')$ et nous appellerons *faisceau des transformations de* ω *et* ω' le sous-faisceau $T(\omega, \omega')$ de $A(\mathcal{E}, \mathcal{E}')$ constitué par les éléments de $A(\mathcal{E}, \mathcal{E}')$ appliquant ω sur ω'.

Proposition 1. — *Les faisceaux d'invariance* $Q(\omega)$ *et* $Q(\omega')$ *sont localement isomorphes. En particulier, si* $x_0 \in \mathfrak{X}$ *est régulier* (*resp. singulier*) *pour la connexion* ω, *il est également régulier* (*resp. singulier*) *pour la connexion* ω'.

En effet, quel que soit $x_0 \in \mathfrak{X}$, il existe par hypothèse un voisinage U de x_0 et deux sections σ et σ' de $\mathcal{E}_U$ et $\mathcal{E}'_U$ respectivement tels que

$$i_C(\sigma)\,\omega = j_C(\sigma')\,\omega'.$$

L'application $i_{M'}(\sigma')\circ j_M(\sigma)$ constitue alors un isomorphisme de $[Q(\omega)]_U$ sur $[Q(\omega')]_U$.

Proposition 2. *Les faisceaux* $T(\omega, \omega')$ *et* $Q(\omega)$ [*ou* $Q(\omega')$] *sont localement isomorphes. En particulier,* $T(\omega, \omega')$ *est localement simple, sauf sur le sous-ensemble de* $\mathfrak{X}$ *sans point intérieur sur lequel* $Q(\omega)$ *n'est pas localement simple.*

En effet, étant donnés le voisinage U et les sections σ et σ' considérés précédemment, le G-isomorphisme $\mu : \mathcal{E}_U \to \mathcal{E}'_U$ défini par $\mu(\sigma(x).s)=\sigma'(x).s$ ($s \in G$, $x \in U$) applique ω sur ω' et il est facile de voir qu'étant donné $m \in [Q(\omega)]_x$, l'application $m \to \mu\circ m$ définit un isomorphisme (de faisceaux) de $[Q(\omega)]_U$ sur $[T(\omega, \omega')]_U$. On peut alors énoncer :

Théorème 1. — *Si* ω *et* ω' *sont régulières et si* $\mathfrak{X}$ *est simplement connexe, il existe un G-isomorphisme h de* $\mathcal{E}$ *sur* $\mathcal{E}'$ *appliquant* ω *sur* ω'.

En effet, d'après la proposition 2, $T(\omega, \omega')$ est localement simple, donc simple puisque $\mathfrak{X}$ est simplement connexe. Il existe donc une section globale de $T(\omega, \omega')$. C'est cette section qui fournit le G-isomorphisme en question.

2. Nous nous donnons maintenant, *a priori*, une section globale $\overline{\omega}$ du fais-

ceau des connexions réduites de type G sur $\mathfrak{X}$ et nous nous proposons de chercher s'il existe un espace fibré principal $\mathcal{E}(\mathfrak{X}, G)$ admettant $\overline{\omega}$, c'est-à-dire possédant une connexion ω telle que $\Pi_E(\omega) = \overline{\omega}$?

Définition 1. — *Nous dirons qu'une connexion réduite $\overline{\omega}$ est régulière si, quel que soit $x \in \mathfrak{X}$, il existe un voisinage ouvert* U *de x et une section ω_U de C_U correspondant à $\overline{\omega}_U$, tels que ω_U soit régulière.*

Nous nous bornerons maintenant au cas où $\mathfrak{X}$ est simplement connexe et nous supposons que la connexion réduite $\overline{\omega}$ donnée est régulière. Nous dirons qu'une section locale ω_U de C sur U est compatible avec $\overline{\omega}$ si elle correspond à $\overline{\omega}$ et si son faisceau d'invariance est constitué par des sections constantes de $U \times G$. Remarquons que, quel que soit $x \in \mathfrak{X}$, il existe toujours un voisinage U de x et, sur U, une section de C compatible avec $\overline{\omega}$. Supposons en effet que ω_U, correspondant à $\overline{\omega}$, ne soit pas de ce type et considérons sur $U \times G$ la connexion $\hat{\omega}_U$ dont la restriction à la section ε définie par l'élément neutre de G, coïncide avec ω_U. Soit N une nappe d'holonomie de $\hat{\omega}_U$ et $m : U' \to N$ une section de cette nappe sur un voisinage U' de x. Il est clair que le faisceau d'invariance de $\omega'_U = C(m^{-1})\omega_U$ est du type envisagé puisqu'il existe une nappe d'holonomie de $\hat{\omega}'_U$ passant par ε et s'identifiant au produit de U par un sous-groupe de G.

Par ailleurs, à toute section compatible avec $\overline{\omega}$ correspond un sous-groupe de G défini par les sections constantes qui forment le faisceau d'invariance. Il est facile de voir que tous ces sous-groupes se déduisent de l'un d'entre eux par les automorphismes intérieurs de G. Soit G_1 l'un de ces sous-groupes, G' son normalisateur et G'' le plus grand sous-groupe connexe de G admettant G_1 pour centralisateur. Le sous-faisceau de M constitué par les sections constantes de $\mathfrak{X} \times G_1$ sera noté I et M_1 (resp. M', M'') désignera le sous-faisceau des sections différentiables de $\mathfrak{X} \times G_1$ (resp. $\mathfrak{X} \times G'$, $\mathfrak{X} \times G''$). Enfin, nous noterons E' le sous-faisceau de C formé des germes de préconnexions compatibles avec $\overline{\omega}$ et invariants par I.

Par inclusion, les éléments de E' peuvent être interprétés comme des germes de formes différentielles à valeurs dans l'algèbre de Lie de G' ou de G''. Il est clair que M'/I est simplement transitif sur E'. Il en résulte que M'/M_1 est simplement transitif sur E'/M_1 et que le quotient de E'/M_1 par le noyau de l'homomorphisme « point » $M'/M_1 \to G'/G_1$ est un espace fibré principal $\mathcal{E}'_1$ de groupe G'/G_1. Notons $h : G' \to G'/G_1$ l'homomorphisme quotient. Aux éléments de E' correspondent sur $\mathcal{E}'_1$, d'une part, une forme de connexion ω'_1, d'autre part, par l'intermédiaire de l'homomorphisme courbure $C \to L^2$, une 2-forme tensorielle Θ à valeurs dans l'algèbre de Lie de G' et telle que $\Omega(\omega'_1) = dh(\Theta)$. Comme, par hypothèse, les groupes d'holonomie des germes de préconnexions constituant E' sont des sous-groupes de G'', le groupe d'holonomie de ω'_1 est un sous-groupe du quotient de G'' par son centre H'', quotient qui coïncide avec $h(G'')$. Il existe donc un sous-espace de $\mathcal{E}'_1$ de

groupe G''/H'', compatible avec la connexion ω'_1 et muni de la forme induite par Θ. On se trouve donc maintenant ramené à un problème d'extension où la forme de courbure est donnée. Sa solution est connue : on sait qu'à partir de Θ on peut construire un homomorphisme du deuxième groupe d'homologie de $\mathfrak{X}$ à coefficients entiers dans H''. Pour que l'extension soit possible, il faut et il suffit que cet homomorphisme soit trivial (²). S'il en est ainsi, il est facile de voir que le problème qui fait l'objet de ce paragraphe admet aussi une solution.

THÉORÈME 2. — *Dans le cas simplement connexe, le problème de l'existence d'un espace fibré principal admettant une connexion réduite régulière donnée, se ramène à un problème d'extension où la forme de courbure est connue.*

(¹) Pour les définitions et les notations, *voir* A. ARAGNOL, *Thèse*, Paris, 1958, exemplaires multigraphiés, p. 22-65.

(²) *Voir* A. ARAGNOL, *loc. cit.*, p. 95-96.

(³) (c'est-à-dire localement équivalentes).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois de probabilité conditionnelles; existence et détermination d'un résumé exhaustif pour la discrimination entre plusieurs lois de probabilité dans des espaces de Banach.* Note (*) de Mlle **ÉDITH MOURIER**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Rappelons que :

Définition. — Soit $\mathfrak{X}$ un espace d'éléments x, S une σ-algèbre de sous-ensembles e de $\mathfrak{X}$, $m(e)$ une mesure de probabilité sur $(\mathfrak{X}, S)$, Σ une σ-algèbre $\Sigma \subset S$. $\mu(x; e)$ est une probabilité conditionnelle (¹), associée à $m(e)$, sur S relativement à Σ, s'il existe une fonction $\mu(x; e)$, $x \in \mathfrak{X}$, $e \in S$ telle que :

1° $\mu(x; e) \geqq 0$, $x \in \mathfrak{X}$, $e \in S$;

2° pour tout e fixe $\in S$, $\mu(x; e)$ est, comme fonction de x, mesurable-Σ;

3° pour tout x fixe $\in \mathfrak{X}$, $\mu(x; e)$ est, comme fonction de e, une mesure de probabilité sur S;

4° pour tout $A \in \Sigma$ et tout $e \in S$:

$$m(A \cap e) = \int_A \mu(x; e)\, m(dx).$$

En outre, nous dirons qu'il y a *unicité* de la loi de probabilité conditionnelle si l'ensemble des $x \in \mathfrak{X}$ pour lesquels il existe au moins un $e \in \mathfrak{S}$ tel qu'il existe deux fonctions $\mu(x; e)$, $\mu'(x; e)$ satisfaisant aux quatre conditions précédentes et que $\mu(x; e) \neq \mu'(x; e)$, est de mesure-$m$ nulle.

On sait (²) qu'il n'existe pas toujours des lois de probabilité conditionnelles. M. Jiřina (³) a donné des conditions suffisantes pour l'existence *d'au moins une* loi de probabilité conditionnelle mais ne fait pas allusion au problème de l'unicité, important pour de nombreuses applications (notion d'exhaustivité, etc.).

THÉORÈME I. — *Soit $\mathfrak{X}$ un espace de Banach, réel, séparable et réflexif, $\mathfrak{X}^*$ le dual fort de $\mathfrak{X}$; S la σ-algèbre des ensembles de Borel de $\mathfrak{X}$; X un l-élément aléatoire à valeurs dans $\mathfrak{X}$, c'est-à-dire que la mesure de probabilité* $m(e) = \Pr[X \in e]$, $e \in S$, *est telle que* $< x^*, X >$ *est mesurable quel que soit* $x^* \in \mathfrak{X}^*$. *Soit* $\lambda(x)$ *une fonction numérique réelle de* $x \in \mathfrak{X}$, *mesurable*-S; $\lambda(X)$ *est une variable aléatoire au sens large (c'est-à-dire que* $\Pr[\lambda(X) = \pm\infty]$ *n'est pas forcément nulle) de fonction de répartition* $\nu(\lambda)$. *Il existe une loi de probabilité conditionnelle,* μ_λ, *unique au sens ci-dessus, pour* X *lorsque* $\lambda(X) = \lambda$.

Pour démontrer ce théorème, nous utilisons la méthode des caractéristiques, tout à fait différente de celle utilisée par Jiřina, nos hypothèses sont plus restrictives, mais outre l'existence nous prouvons l'*unicité* de μ_λ car $\mathfrak{X}$ étant séparable et réflexif, $\mathfrak{X}^*$ est séparable et μ_λ est déterminée dès qu'on connaît sa caractéristique pour une suite dénombrable dense dans $\mathfrak{X}^*$.

Dans le cas de variables aléatoires la quantité $\prod_{i=1}^{n} d_1(x_i)/d_2(x_i)$ constitue un résumé exhaustif ([4]) de n observations indépendantes $x_1, \ldots, x_n$, pour le choix entre deux lois de probabilité de densité $d_1(x)$ et $d_2(x)$ respectivement.

THÉORÈME II. — *Avec les notations et sous les hypothèses du théorème* I, *si* m_1 *et* m_2 *sont deux mesures de probabilité sur* S, *d'après le théorème de Radon-Nikodym, elles possèdent relativement à une mesure* m *par rapport à laquelle elles sont absolument continues,* $m = m_1 + m_2$ *par exemple, des densités* $f_1(x)$ *et* $f_2(x)$ *respectivement. La quantité* $\prod_{i=1}^{n} f_1(x_i)/f_2(x_i)$ *constitue un résumé exhaustif de* n *observations indépendantes de* X *pour le choix entre* m_1 *et* m_2. *Plus généralement, les* $k-1$ *quantités* $\prod_{i=1}^{n} f_j(x_i)/f_h(x_i)$ $(j = 1, 2, \ldots, k;\ j \neq h)$ *constituent un résumé exhautif pour le choix entre* k *mesures* $m_1, \ldots, m_k$.

Application. — Soit $U(t)$ une fonction aléatoire (numérique, réelle) de t sur $[0, T]$, laplacienne, de covariance $\Gamma(t, \tau)$ continue, avec $E[U(t)] \equiv 0$. $U(t)$ peut être considérée comme un élément aléatoire U à valeurs dans l'espace de Hilbert séparable, $\mathcal{L}_2$, des fonctions réelles de carré sommable sur $[0, T]$; soit m_1 sa loi de probabilité dans $\mathcal{L}_2$. Soit $\rho(t)$ un élément non aléatoire donné, quelconque, de $\mathcal{L}_2$ et $V(t) = \rho(t) + U(t)$; soit m_2 la loi de probabilité de $V(t)$ considéré comme un élément aléatoire V à valeurs dans $\mathcal{L}_2$. m_1 et m_2 sont définies, par la donnée de $\Gamma(t, \tau)$ et celle de $\rho(t)$, sur la σ-algèbre des ensembles de Borel de $\mathcal{L}_2$.

Soit X un élément aléatoire à valeurs dans $\mathcal{L}_2$ obéissant, par hypothèse, soit à la loi m_1, soit à la loi m_2; il s'agit, par *une seule* observation de toutes les valeurs de $X(t)$ pour toutes les valeurs de $t \in [0, T]$ de discriminer entre m_1 et m_2. Désignons par $s_j (j = 1, 2, \ldots)$ les caractéristiques, distinctes ou non,

numérotées par valeurs non croissantes, et par $u_j(t)$ les fonctions propres deux à deux orthogonales, et que nous supposerons normées, de l'opération linéaire dans $\mathcal{L}_2$, à symétrie hermitique et définie positive :

$$b(t) = \int_0^T \Gamma(t, \tau)\, a(\tau)\, d\tau.$$

En adjoignant au besoin aux u_j d'autres vecteurs unitaires de $\mathcal{L}_2$ on forme dans $\mathcal{L}_2$ une base orthonormée complète; appelons ρ^j et x^j respectivement les composantes de $\rho(t)$ et d'un élément x quelconque de $\mathcal{L}_2$, sur cette base. Supposons que

$$\sum_j \frac{(\rho^j)^2}{s_j} < +\infty,$$

alors m_2 est absolument continue par rapport à m_1 (et inversement, d'ailleurs) et sa densité par rapport à m_1 est $y(x) = e^{\psi(x)}$ où $\psi(x)$ est la fonctionnelle linéaire (5)

$$\psi(x) = \sum_j \frac{\rho^j}{s_j}\left(x^j - \frac{\rho^j}{2}\right);$$

$\log y(x) = \psi(x)$ sera donc un résumé exhaustif commode pour la discrimination étudiée (6).

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) Par *probabilité conditionnelle*, nous entendons une mesure, c'est-à-dire une fonction *complètement* additive.

(2) *Cf.* par exemple, J. Dieudonné, *Ann. Univ. Grenoble*, 23, 1948, p. 23-53.

(3) M. Jiřina, *Tchechoslovak Math. J.*, 4, 1954, p. 372-380.

(4) E. Mourier, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 712 et *Trabajos de Estadistica*, II, Cuaderno III, 1951, p. 233-260.

(5) Il résulte d'une conversation avec M. Spaček que ce résultat doit être connu de certains auteurs tchèques qui n'ont pas encore publié leur travail à ce sujet.

(6) C'est ce résultat qui est utilisé par M. Béthoux dans sa Note : *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 412.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la perte de charge d'une grille d'aubes rectiligne.* Note (*) de M. **Raymond Comolet**, transmise par M. Joseph Pérès.

La perte de charge d'une grille d'aubes rectiligne mise sous forme non dimensionnelle peut s'exprimer d'une manière simple où n'interviennent que des valeurs angulaires.

Soit une grille d'aubes rectiligne de direction Oy plongée dans un écoulement que nous supposerons sensiblement uniforme dans les plans 1 et 2 paral-

lèles à Oy situés respectivement à quelque distance en amont et en aval de la grille (*fig.* 1). Si nous appelons α l'angle fait par la vitesse locale W avec la direction Ox normale à Oy et $P = p + \rho (W^2/2)$ la pression totale en un point, la présence de la grille provoque une déviation angulaire de l'écoulement que nous définirons par le paramètre sans dimensions

$$\delta = tg\,\alpha_2 - tg\,\alpha_1, \tag{1}$$

en même temps qu'une perte d'énergie que nous définirons par le paramètre sans dimensions

$$\zeta = \frac{P_1 - P_2}{\rho \frac{W_a^2}{2}}, \tag{2}$$

W_a étant la vitesse débitante c'est-à-dire la composante de W dans le sens de Ox (W_a est constant par hypothèse). Le calcul de ζ est classique dans la théorie des grilles d'aubes, on peut l'exprimer par exemple en fonction du coefficient de traînée C_x du profil de l'aube

$$\zeta = C_x \frac{l}{t} \frac{1}{\cos^3 \alpha_\infty}, \tag{3}$$

où l et t sont respectivement la corde du profil et le pas de la grille. L'indice ∞ caractérise les grandeurs se rapportant à la vitesse $\vec{W}_\infty = (\vec{W}_1 + \vec{W}_2)/2$. Nous allons établir pour exprimer ζ, une nouvelle formule dans laquelle le coefficient δ de déviation angulaire apparaît explicitement.

Appliquons le théorème des quantités de mouvement à une surface de référence ABCD contenant une aube, d'épaisseur unité, de largeur égale au pas de la grille et s'appuyant sur les sections 1 et 2. En introduisant les composantes X et Y respectivement parallèle et perpendiculaire à $\vec{W}_\infty$ de la force s'exerçant sur l'aube, nous avons une équivalence vectorielle entre les vecteurs $M\vec{W}_1 - M\vec{W}_2$ et $\vec{X} + \vec{Y} + (\overrightarrow{p_2 - p_1})t$.

En projection sur les directions Ox et Oy nous obtenons

$$Y \sin\alpha_\infty + X \cos\alpha_\infty + (p_2 - p_1)\,t = 0, \tag{4}$$

$$-Y \cos\alpha_\infty + X \sin\alpha_\infty = MW_1 \sin\alpha_1 - MW_2 \sin\alpha_2. \tag{5}$$

Nous avons par ailleurs

$$p_1 - p_2 = \left(P_1 - \rho\frac{W_1^2}{2}\right) - \left(P_2 - \rho\frac{W_2^2}{2}\right) = P_1 - P_2 + \rho\frac{W_a^2}{2}\left(\frac{1}{\cos^2\alpha_2} - \frac{1}{\cos^2\alpha_1}\right)$$

$$= P_1 - P_2 + \rho\frac{W_a^2}{2}(\mathrm{tg}^2\,\alpha_2 - \mathrm{tg}^2\,\alpha_1) = P_1 - P_2 + \rho\frac{W_a^2}{2}\,2\,\delta\,\mathrm{tg}\,\alpha_\infty,$$

donc

$$p_1 - p_2 = \rho\frac{W_a^2}{2}(\zeta + 2\,\delta\,\mathrm{tg}\,\alpha_\infty). \tag{6}$$

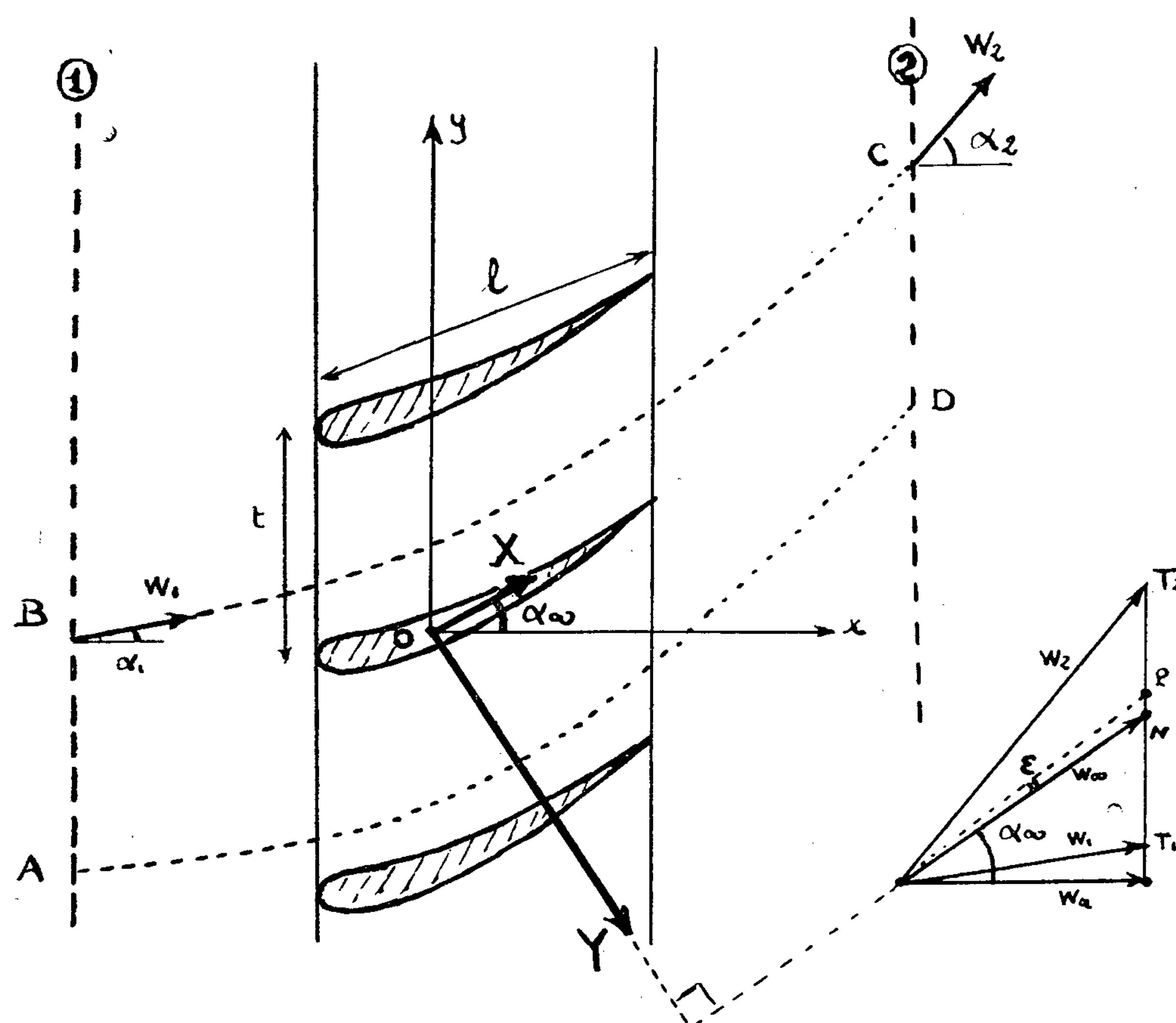
En exprimant X et Y par les relations habituelles

$$X = C_x \rho l \frac{W_\infty^2}{2} = C_x \rho \frac{l}{2} \frac{W_a^2}{\cos^2 \alpha_\infty}, \qquad Y = C_y \rho \frac{l}{2} \frac{W_a^2}{\cos^2 \alpha_\infty},$$

les équations (4) et (5) peuvent s'écrire maintenant sous la forme

(7) $$C_y \sin\alpha_\infty + C_x \cos\alpha_\infty = 2 \frac{t}{l} \delta \cos^2 \alpha_\infty \left(\operatorname{tg}\alpha_\infty + \frac{\zeta}{2\delta} \right),$$

(8) $$C_y \cos\alpha_\infty - C_x \sin\alpha_\infty = \frac{2t}{l} \delta \cos^2 \alpha_\infty.$$



En les divisant membre à membre et en posant $C_x/C_y = \operatorname{tg}\varepsilon$, nous obtenons

$$\operatorname{tg}\alpha_\infty + \frac{\zeta}{2\delta} = \frac{\operatorname{tg}\alpha_\infty + \operatorname{tg}\varepsilon}{1 - \operatorname{tg}^2 \operatorname{tg}\alpha_\infty} = \operatorname{tg}(\alpha_\infty + \varepsilon).$$

Soit

(9) $$\boxed{\frac{\zeta}{2\delta} = \operatorname{tg}(\alpha_\infty + \varepsilon) - \operatorname{tg}\alpha_\infty} \qquad (\delta > 0).$$

Cette expression est rigoureuse dans le cadre de nos hypothèses et elle est susceptible d'une interprétation graphique simple sur le diagramme des vitesses. Nous avons en effet

$$\zeta = 2 . T_1 T_2 . NP.$$

L'angle ε est d'ailleurs toujours petit puisque sa cotangente caractérise la

finesse du profil. En première approximation on peut donc écrire

$$(10)\qquad \frac{\zeta}{2\delta} \# \frac{\operatorname{tg}\varepsilon}{\cos^2\alpha_\infty} \# \frac{\varepsilon}{\cos^2\alpha_\infty}$$

qui est une formule connue.

Le coefficient ζ est toujours positif mais δ peut être positif ou négatif. Dans le premier cas $\alpha_2 > \alpha_1$, l'expression (9) est valable. Dans le second $\alpha_2 < \alpha_1$ il faut, dans les équations (4) et (5), changer le signe devant Y et l'expression (9) est à remplacer par la suivante :

$$(11)\qquad \boxed{\frac{\zeta}{2\delta} = \operatorname{tg}(\alpha_\infty - \varepsilon) - \operatorname{tg}\alpha_\infty} \qquad (\delta < 0).$$

(*) Séance du 27 octobre 1958.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *La méthode probabiliste pour les problèmes de transfert du rayonnement. La réflexion diffuse et la transmission dans l'atmosphère finie avec la diffusion non cohérente.* Note (*) de M. **Sueo Uneo**, présentée par M. André Danjon.

1. Dans la présente Note, étendant notre méthode probabiliste à l'atmosphère homogène d'épaisseur optique τ_1 dans le cas de la diffusion non cohérente, nous obtenons les lois de la reflexion diffuse et de la transmission dans le cas conservatif. Elles sont nouvelles.

Nous considérons le même problème que celui de notre Note précédente [1] dans le cas de la diffusion non cohérente.

Suivant la notation utilisée précédemment par nous [2], l'équation intégrale de Schwarzschild-Milne pour la fonction-source $J(\tau)$ appropriée au cas présent s'écrit sous la forme

$$(1)\qquad J(\tau) = \frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\tau_1} J(\tau')\, E_1\left(\frac{|\tau'-\tau|}{\lambda'}\right) d\tau' + \frac{1}{4}\frac{F_0}{\lambda_0}\, e^{-\frac{\tau}{x_0}},$$

où μ_0 est le cosinus de l'angle de l'incidence et $\eta_\nu = \varkappa_\nu/\varkappa$, $\lambda = 1/\eta_\nu$, $\lambda' = 1/\eta_{\nu'}$.

Supposant que la diffusion multiple non cohérente des quanta considérés est un processus markovien, nous écrivons l'équation de Chapman-Kolmogoroff pour la distribution de la probabilité $p(x\,;\tau,\tau_1)$ d'émission d'un quantum sous la forme un peu modifiée

$$(2)\qquad p(x\,;\tau,\tau_1) = \lambda^2\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'} \overline{p}(x'\,;\tau-t,\tau_1)\, p(x\,|\,x'\,;t,\tau_1)\, dx',$$

pour toute valeur de t pendant zéro et τ. Dans l'équation (2), on écrit $x = \mu\lambda$, $x' = \mu'\lambda'$.

Posant

$$(3)\quad \bar{p}(x;\tau-t,\tau_1)=p(x;\tau-t,\tau_1)-\frac{1}{2}t\mathrm{Y}(x)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu''}{\lambda''^2}\int_0^{\lambda''}p(x'';\tau_1-\tau,\tau_1)\frac{dx''}{x''},$$

$$(4)\quad p(x|x';t,\tau_1)=\bar{\mathrm{R}}(x|x')t+\delta(\nu-\nu')\delta(x-x')\left\{1-t\int_{\nu_1}^{\nu_2}d\nu''\int_0^{\lambda''}\mathrm{R}(x''|x')\,dx''\right\},$$

comme $t\to+0$, où δ désigne la fonction δ de Dirac et

$$(5)\quad \begin{cases}\mathrm{X}(x)=p(x;0,\tau_1), & \mathrm{Y}(x)=p(x;\tau_1,\tau_1),\\ \bar{\mathrm{R}}(x|x')=\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{X}(x)}{x'\lambda^2}, & \mathrm{R}(x|x')=\dfrac{1}{2}\dfrac{1}{x'\lambda^2}\{\mathrm{X}(x)+\mathrm{Y}(x)\}.\end{cases}$$

En substituant les équations (3) et (4) dans l'équation (2), et en faisant tendre t vers zéro par valeurs positives, nous avons

$$(6)\quad \frac{\partial p(x;\tau,\tau_1)}{\partial\tau}=-\frac{p(x;\tau,\tau_1)}{x}+\frac{1}{2}\mathrm{X}(x)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}p(x';\tau,\tau_1)\frac{dx'}{x'}$$
$$-\frac{1}{2}\mathrm{Y}(x)\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}p(x';\tau_1-\tau,\tau_1)\frac{dx'}{x'}.$$

La condition de la normalisation est donnée par

$$(7)\quad x'\int_{\nu_1}^{\nu_2}d\nu\int_0^{\lambda}\mathrm{R}(x|x')\,dx=1.$$

Une autre expression de l'équation (6) s'écrit sous la forme de l'équation auxiliaire

$$(8)\quad p(x;\tau,\tau_1)=\frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\tau_1}p(x;\tau',\tau_1)\,\mathrm{E}_1\left(\frac{|\tau'-\tau|}{\lambda'}\right)d\tau'+e^{-\frac{\tau}{x}}.$$

Utilisant l'équation (8), nous obtenons

$$(9)\quad \mathrm{X}(x)=1+\frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}\mathrm{S}(x,x')\frac{dx'}{x'},$$

$$(10)\quad \mathrm{Y}(x)=e^{-\frac{\tau_1}{x}}+\frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}\mathrm{T}(x,x')\frac{dx'}{x'},$$

$$(11)\quad \mathrm{S}(x,x')=\int_0^{\tau_1}p(x;\tau,\tau_1)\,e^{-\frac{\tau}{x'}}\,d\tau,\qquad \mathrm{T}(x,x')=\int_0^{\tau_1}p(x;\tau_1-\tau,\tau_1)\,e^{-\frac{\tau}{x'}}\,d\tau.$$

Dans l'équation (11), les fonctions $\mathrm{S}(x,x')$ et $\mathrm{T}(x,x')$ sont respectivement symétriques par rapport aux paramètres x et x'.

Multipliant respectivement l'équation (6) par $e^{-\tau/x'}$ et par $e^{-(\tau_1-\tau)/x'}$ et intégrant les équations par rapport à τ sur $(0,\tau_1)$, après quelques calculs, nous obtenons

$$(12)\quad \mathrm{S}(x,x')=\frac{xx'}{x+x'}[\mathrm{X}(x)\mathrm{X}(x')-\mathrm{Y}(x)\mathrm{Y}(x')],$$

$$(13)\quad \mathrm{T}(x,x')=\frac{xx'}{x-x'}[\mathrm{Y}(x)\mathrm{X}(x')-\mathrm{X}(x)\mathrm{Y}(x')].$$

Substituant les équations (12) dans (9) et (13) dans (10), nous avons

$$(14)\qquad X(x)=1+\frac{1}{2}x\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}\frac{dx'}{x+x'}[X(x)X(x')-Y(x)Y(x')],$$

$$(15)\qquad Y(x)=e^{-\frac{\tau_1}{x}}+\frac{1}{2}x\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{d\nu'}{\lambda'^2}\int_0^{\lambda'}\frac{dx'}{x-x'}[Y(x)X(x')-X(x)Y(x')].$$

Les équations (12) à (15) se réduisent aux équations données par J. I. F. King (3).

D'une manière similaire au cas traité par nous (1), les lois de la réflexion diffuse et de la transmission s'écrivent respectivement :

$$(16)\qquad I_\nu(0,+\mu)=\frac{F_0}{4\lambda_0}\int_0^{\tau_1}p(x;\tau,\tau_1)\,e^{-\frac{\tau}{x_0}}\frac{d\tau}{x}=\frac{1}{4}\frac{F_0}{\mu\lambda\lambda_0}S(\mu\lambda,\mu_0\lambda_0),$$

$$(17)\qquad I_\nu(\tau_1,-\mu)=\frac{F_0}{2}\delta(\nu-\nu_0)\,\delta(\mu-\mu_0)\,e^{-\frac{\tau_1}{\mu\lambda}}+\frac{4\lambda_0}{F_0}\int_0^{\tau_1}p(x;\tau_1-\tau,\tau_1)\,e^{-\frac{\tau}{x_0}}\frac{d\tau}{x}$$
$$=\frac{F_0}{2}\delta(\nu-\nu_0)\,\delta(\mu-\mu_0)\,e^{-\frac{\tau_1}{\mu\lambda}}+\frac{1}{4}\frac{F_0}{\mu\lambda\lambda_0}T(\mu\lambda,\mu_0\lambda_0).$$

Les solutions (16) et (17) sont l'extension des équations (3) du chapitre IX de R. T. (4) au cas de la diffusion non cohérente. Le calcul détaillé se trouvera dans un article ultérieur.

(*) Séance du 20 octobre 1958

(1) S. Ueno, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. .

(2) S. Ueno, *Ann. Ap.*, **21**, 1958, fasc. 1.

(3) J. I. F. King, *Ap. J.*, **121**, 1955, p. 711.

(4) S. Chandrasekhar, *Ap. J.*, **107**, 1948, p. 48; *Radiative Transfer*, Oxford University Press, London, 1950; ce livre est référé dans ma Note comme « R. T. ».

RELATIVITÉ. — *Une axiomatique relativiste pour la microphysique*. Note de M. **Jean-Marie Souriau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous proposons une théorie relativiste variationnelle, à cinq dimensions, où l'hypothèse de stationnarité de Jordan-Thiry est remplacée par une condition topologique globale (univers « tubulaire »). On peut en déduire, par trois approximations de finesse croissante : 1° la théorie de la Relativité générale ; 2° la théorie de Jordan-Thiry ; 3° une théorie présentant les caractéristiques essentielles de la Mécanique quantique.

A. *Axiomes proposés* :

A_1. *L'univers est une variété* (1) U, *de dimension* 5, *homéomorphe au « tube »* $R^4\times T$ (T *désignant le tore de dimension* 1) ;

A_2. *Un champ euclidien hyperbolique normal* g_{jk} *est défini sur* U.

A_3. *Chaque phénomène est un champ* (1) *défini sur* U, *et possède une* présence *p*,

qui est un scalaire, fonction invariante des variables de champ, de leurs dérivées premières et des g_{jk}.

A_4. *L'intégrale* $\int_C \left[\sum_r p_r \right]$ vol, *où* C *désigne une chaîne arbitraire de dimension* 5, *les* p_r *les présences des phénomènes concomitants et* vol *l'élément de volume euclidien, est stationnaire.*

B. *Notion de charge.* — Nous appellerons *charge* d'un phénomène le tenseur symétrique E^{jk} défini par

$$\delta[p \text{ vol}] = \frac{1}{2} E^{jk} \delta g_{jk} \text{ vol},$$

δ désignant une variation des g_{jk} seuls; on peut montrer ([3]), ([4]) que :

B_1. *La somme des charges des phénomènes concomitants est nulle en tout point de* U.

B_2. *La charge de chaque phénomène vérifie l'équation de conservation*

$$\nabla_j E^{jk} = 0.$$

C. *Cartes adaptées.* — Nous appellerons *cartes adaptées* les applications de R^5 sur U, possédant la période

$$\Omega = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\pi \end{bmatrix};$$

l'axiome A_1 implique leur existence.

D. *Approximations diverses.* — Pour confronter la théorie avec l'expérience, nous ferons trois catégories d'approximations, suggérées par l'idée que l'Univers est, à notre échelle, un tube « fin ».

D_1. *On peut négliger complètement la variable* x^5 ; *on est ramené à la théorie de la Relativité générale, sous la forme variationnelle que nous lui avons donnée* ([2]), ([4]).

D_2. *La relation* $F(X + n\Omega) = F(X)$, *valable quel que soit l'entier n si* $F(X)$ *repère un champ quelconque dans une carte adaptée, peut être interpolée macroscopiquement en*

$$F(X + \lambda\Omega) = F(X) \qquad \text{quel que soit } \lambda \text{ réel};$$

le champ est alors stationnaire, *on retrouve essentiellement la théorie de Jordan-Thiry (en supposant* $g_{55} < 0$).

On sait qu'on peut interpréter cette théorie en introduisant une variété-quotient de dimension 4, repérée par les $x^\alpha [\alpha = 1, 2, 3, 4]$.

La *charge* d'un phénomène se décompose alors en trois tenseurs quadridimensionnels, que nous proposons d'appeler *charge gravifique, charge électrique* et *charge nucléaire*. On peut identifier les deux premiers au *tenseur impulsion-énergie* et au *vecteur densité de courant*; le troisième est scalaire.

On montre qu'un *champ de connexions symétriques* se décompose, en première approximation, en trois champs (gravifique, électromagnétique et nucléaire), les deux premiers vérifiant les équations d'Einstein et de Maxwell (avec, pour ces dernières, invariance de jauge et interaction avec les courants). Ceci conduit à penser que, parmi les phénomènes physiques, l'un d'eux est un champ de connexions.

D_3. *Une linéarisation au voisinage des solutions stationnaires de type* D_2 *conduit à des équations linéaires dont les solutions* Q *ont nécessairement, dans une carte adaptée, la période* Ω.

Une décomposition en série de Fourier :

$$Q = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_n e^{inx^5} = \psi_0 + 2\,\mathcal{R}\left(\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n e^{inx^5}\right)$$

introduit des *fonctions d'onde complexes* ψ_n, dépendant seulement des x^α; on montre qu'elles vérifient *séparément* des équations linéaires *complexes*, que nous appellerons *équations d'onde*; nous désignerons par *quantification* le procédé D_3 qui permet de les obtenir.

E. *Seconde invariance.* — Parmi les glissements (1) conservant les équations, figurent les transformations $x^5 \to x^5 + C$, qui induisent sur les fonctions d'onde les substitutions $\psi_n \to \psi_n e^{inc}$; ainsi s'explique l'invariance des solutions par le corps des complexes. D'autres familles de glissements conduisent probablement aux autres propriétés de *seconde invariance*, inexplicables par les glissements quadridimensionnels, qu'on rencontre fréquemment en Mécanique quantique.

F. *Exemple de quantification.* — Nous étudierons ultérieurement la quantification du champ de connexion (gravifique, électromagnétique et nucléaire), telle qu'elle résulte de D_2 et D_3. Considérons ici le cas d'un champ trivial (1) de dimension 1, repéré par une variable réelle invariante q, au voisinage de la solution $q = 0$.

F_1. *Si l'on suppose nuls les trois champs* D_2 (*on peut alors supposer les* $g^{\alpha\beta}$ *constants et les* $g^{5\alpha}$ *nuls*), *on obtient les équations d'onde*

$$\square\, \psi_n + [a - n^2 g^{55}]\, \psi_n = 0 \qquad (a = \text{Cte})$$

qui sont les équations de Gordon d'une famille de particules, ayant le spectre de masse

$$m_n = \mu \sqrt{n^2 + k},$$

avec

$$\mu = \frac{h}{2\pi c^2}\sqrt{|g^{55}|}, \qquad k = \frac{a}{|g^{55}|},$$

h et c étant les constantes de Planck et de Maxwell.

La moyenne de la *charge*, prise sur les tores $x^\alpha = \text{Cte}$ (qui tiennent lieu

d'instants-points quadridimensionnels), s'exprime par des formes hermitiennes des fonctions d'onde et de leurs dérivées premières : on reconnaît des circonstances habituelles en Mécanique Quantique. Ainsi la contribution au vecteur courant de l'onde $\psi_n (n = 1, 2, 3\ldots)$ est, à un facteur fixe près,

$$J_k = \mathcal{R}(in\bar{\psi}_n \partial_k \psi_n).$$

F_2. *En s'affranchissant des hypothèses faites en* F_1 *sur les* g^{jk}, *on obtient des équations d'ondes valables en présence des trois champs gravifique, électromagnétique et nucléaire.*

F_3. *On peut également tenir compte du champ de connexions, après sa quantification au voisinage de la solution nulle : on obtiendra alors des termes d'interaction du second ordre.*

(1) Les sens des mots *variété*, *champ*, *champ trivial*, *glissement*, ainsi que les hypothèses de différentiabilité, sont précisés dans (4).

(2) J. M. Souriau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2779.

(3) J. M. Souriau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 958.

(4) J. M. Souriau, *La Relativité variationnelle*, publ. n° 1, Labor. Math. Institut des Hautes Études de Tunis, 1958 (ronéotypé).

RELATIVITÉ. — *La géométrie « semi-métrique », et la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Pierre-V. Grosjean**, transmise par M. Georges Darmois.

Les équations de champ de la théorie unitaire généralisent le théorème de Ricci (4). Cette généralisation se trouve à la base d'une géométrie nouvelle, appelée ici « semi-métrique », où les produits internes ne sont plus permis qu'entre des vecteurs appartenant à des univers distincts, images l'un de l'autre. Ces univers forment par leur ensemble une même variété différentiable, dotée de connexions-images.

1. Soit V_n une variété différentiable; dotons-là de trois connexions $\underset{+}{\omega}$, $\underset{-}{\omega}$ et $\underset{0}{\omega}$, de coefficients respectifs $\overset{+}{\Gamma}{}^{\gamma}_{\underset{+}{\alpha\beta}}$, $\overset{-}{\Gamma}{}^{\gamma}_{\underset{-}{\alpha\beta}}$ et $\overset{0}{\Gamma}{}^{\gamma}_{\underset{0}{\alpha\beta}}$, définissant les mêmes géodésiques. Les connexions $\underset{+}{\omega}$ et $\underset{-}{\omega}$ seront dites « images » l'une de l'autre en ce sens qu'il existe un opérateur $\mathbf{P}$ de « passage aux images », tel que $\mathbf{P}\underset{\pm}{\omega} = \underset{\mp}{\omega}$ avec $\mathbf{P}^2 = 1$; $\underset{0}{\omega}$ est par contre « auto-image », c'est-à-dire que $\mathbf{P}\underset{0}{\omega} = \underset{0}{\omega}$. I. Cattaneo (1) et Fr. Tison (2) ont donné, à la suite d'Einstein (3), des exemples de pareils couples de connexions-images.

2. Désignons par (χ) l'*indice-signe* $(+)$, $(-)$ ou (o), et considérons trois référentiels dont les vecteurs de base obéissent aux relations d'image $\mathbf{P}\vec{e}_{\underset{\pm}{\alpha}} = \vec{e}_{\underset{\pm}{\alpha}}$

et $\mathbf{P}\vec{e}_{\underset{0}{\alpha}} = \vec{e}_{\underset{0}{\alpha}}$ ainsi qu'aux relations de transport parallèle

$$(1) \qquad \underset{(\chi)}{\vec{e}}_{\alpha;\beta} \equiv \underset{(\chi)}{\vec{e}}_{\alpha,\beta} - \underset{(\chi)}{\Gamma}{}^{\gamma}_{\alpha\beta}\,\underset{(\chi)}{\vec{e}}_{\gamma} = 0.$$

Ici, le signe (,) désigne la dérivation ordinaire, et (;) la dérivation absolue *selon la connexion imposée par l'indice-signe en cause*. Les sommations se font entre indices-lettres muets affectés d'indices-signes de même espèce ceci selon une règle déjà formulée par Einstein [3] mais restée sans suite. L'indice o pourra être sous-entendu sous les indices de dérivation ordinaire, par exemple dans la notation des opérateurs ∂_β qui sont auto-images. Nous dirons enfin que les trois référentiels sont affectés à trois espaces locaux $\underset{(\chi)}{\mathrm{E}}$, associés aux trois connexions; ces espaces seront dotés de duals.

3. Nous appellerons *tenseur mitoyen* un tenseur dont les indices-lettres des composantes peuvent être affectés d'indices-signes différents; exemple : $\mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\beta}\gamma}$. Un tenseur mitoyen est lié, comme un tenseur ordinaire, à un produit tensoriel entre des espaces $\underset{(\chi)}{\mathrm{E}}$ et leurs duals, selon l'axiomatique de Lichnérowicz [4]. Mais ici est *en outre* admise l'existence de connexions différentes, correspondant aux différents types d'espaces du produit tensoriel. Les règles de dérivation absolue de composantes telles que $\mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}$, $\mathrm{B}_{\underset{-}{\beta}}$, C_γ, se déduiront aisément de (1); posant alors que la composante $\mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\beta}\gamma}$ doit se dériver comme le produit $\mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}\mathrm{B}_{\underset{-}{\beta}}\mathrm{C}_\gamma$, on aura

$$(2) \qquad \mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\beta}\gamma;\rho} = \mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\beta}\gamma,\rho} + \Gamma^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{+}{\sigma}\rho}\mathrm{K}^{\overset{+}{\sigma}}{}_{\underset{-}{\beta}\gamma} - \Gamma^{\overset{-}{\sigma}}{}_{\underset{-}{\beta}\rho}\mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\sigma}\gamma} - \Gamma^{\sigma}{}_{\gamma\rho}\mathrm{K}^{\overset{+}{\alpha}}{}_{\underset{-}{\beta}\sigma}.$$

4. La variété V_n sera dite *semi-métrique* si l'on y définit des produits internes fondamentaux, *mais uniquement entre vecteurs de base de référentiels images l'un de l'autre*. On devra donc se donner non seulement les composantes du banal tenseur métrique

$$(3) \qquad a_{\alpha\beta} \equiv \vec{e}_\alpha \times \vec{e}_\beta = \vec{e}_\beta \times \vec{e}_\alpha \equiv a_{\beta\alpha}$$

mais aussi celles du *tenseur mitoyen semi-métrique*

$$(4) \qquad g_{\underset{+}{\alpha}\underset{-}{\beta}} \equiv \vec{e}_{\underset{+}{\alpha}} \times \vec{e}_{\underset{-}{\beta}} = \vec{e}_{\underset{-}{\beta}} \times \vec{e}_{\underset{+}{\alpha}} \equiv g_{\underset{-}{3}\underset{+}{\alpha}} \neq g_{\underset{+}{\beta}\underset{-}{\alpha}}.$$

Soit maintenant $\underset{+}{\vec{\mathrm{A}}} \equiv \mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}\vec{e}_{\underset{+}{\alpha}}$ un vecteur de $\underset{+}{\mathrm{E}}$ et $\underset{-}{\vec{\mathrm{B}}} \equiv \mathrm{B}^{\overset{-}{\beta}}\vec{e}_{\underset{-}{\beta}}$ un vecteur de $\underset{-}{\mathrm{E}}$; on pourra définir le produit interne semi-métrique de ces deux vecteurs, à savoir

$$(5) \qquad \underset{+}{\vec{\mathrm{A}}} \times \underset{-}{\vec{\mathrm{B}}} = \mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}\mathrm{B}^{\overset{-}{\beta}}g_{\underset{+}{\alpha}\underset{-}{\beta}}$$

ainsi que, si $\underset{-}{\vec{\mathrm{B}}} = \mathbf{P}\underset{+}{\vec{\mathrm{A}}}$, *la norme de deux vecteurs-images*, à savoir

$$\mathrm{A}^2 \equiv \underset{+}{\vec{\mathrm{A}}} \times \underset{-}{\vec{\mathrm{A}}} = \mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}\mathrm{A}^{\overset{-}{\beta}} g_{\underset{+-}{\alpha\beta}} = \mathbf{P}\,\mathrm{A}^2. \tag{6}$$

Signalons tout de suite que les $\mathrm{A}^{\overset{+}{\alpha}}$, les $g_{\underset{+-}{\alpha\beta}}$, etc., ne sont pas des grandeurs complexes, mais bien des *grandeurs réelles*, ainsi que le voulait Einstein. On supposera que dét $\| g_{\underset{+-}{\alpha\beta}} \| \neq 0$, on introduira les composantes du *tenseur semi-métrique associé* $g^{\overset{+-}{\alpha\beta}}$ et ainsi *on pourra relever et abaisser les indices-lettres*, par exemple :

$$\mathrm{A}_{\underset{+}{\alpha}} = g_{\underset{+-}{\alpha\beta}}\mathrm{A}^{\overset{-}{\beta}}, \qquad \mathrm{A}^{\overset{-}{\beta}} = g^{\overset{+-}{\alpha\beta}}\mathrm{A}_{\underset{+}{\alpha}}. \tag{7}$$

Ces opérations se feront sans ambiguïté possible grâce à la règle de sommation énoncée au paragraphe 2 ci-dessus. On notera que *le relèvement ou l'abaissement d'un indice-lettre change l'indice-signe.*

5. Or ces opérations peuvent également s'effectuer *sous les signes de dérivation absolue*. En géométrie métrique, cette importante propriété découlait du théorème de Ricci : $a_{\alpha\beta;\rho} = 0$. Ici, elle résultera du *théorème* « *semi-métrique* » *de Ricci* :

$$g_{\underset{+-}{\alpha\beta};\rho} \equiv g_{\underset{+-}{\alpha\beta},\rho} - \Gamma^{\overset{+}{\sigma}}_{\underset{+}{\alpha}\rho} g_{\underset{+-}{\sigma\beta}} - \Gamma^{\overset{-}{\sigma}}_{\underset{-}{\beta}\rho} g_{\underset{+-}{\alpha\sigma}} = 0, \tag{8}$$

très aisé à démontrer à partir de (1), (2), (4). Cette généralisation d'un théorème classique sera la base de la *géométrie semi-métrique* ou théorie des variétés semi-métriques. La géométrie riemannienne n'est qu'un cas dégénéré de cette géométrie, un cas plus riche en symétries, comme on le voit immédiatement en introduisant l'opérateur $\mathbf{T}$ de transposition des indices-lettres :

$$\begin{cases} \text{géométrie métrique :} & a_{\beta\alpha} \equiv \mathbf{T}\,a_{\alpha\beta} = \mathbf{P}\,a_{\alpha\beta} \equiv a_{\alpha\beta}; \\ \text{géométrie semi-métrique :} & g_{\underset{+-}{\beta\alpha}} \equiv \mathbf{T}g_{\underset{+-}{\alpha\beta}} = \mathbf{P}g_{\underset{+-}{\alpha\beta}} \equiv g_{\underset{-+}{\alpha\beta}} \neq g_{\underset{+-}{\alpha\beta}}. \end{cases} \tag{9}$$

6. Si maintenant nous admettons avec Einstein que les coefficients des connexions obéissent à une relation analogue à (9)

$$\Gamma^{\overset{+}{\gamma}}_{\underset{+}{\beta}\alpha} \equiv \mathbf{T}\Gamma^{\overset{+}{\gamma}}_{\underset{+}{\alpha}\beta} = \mathbf{P}\Gamma^{\overset{+}{\gamma}}_{\underset{+}{\alpha}\beta} \equiv \Gamma^{\overset{-}{\gamma}}_{\underset{-}{\alpha}\beta}, \tag{10}$$

les équations (8) se ramènent aux 64 équations du champ unifié d'Einstein. *La géométrie semi-métrique est donc la clé de la théorie unitaire, de même que la géométrie métrique était la clé de la relativité générale.* C'est essentiellement une géométrie d'*univers-images*, fusionnés en une même variété. On notera qu'aucune autre géométrie ne donne au tenseur asymétrique d'Einstein $g_{\alpha\beta}$, ainsi qu'aux équations (8), (10), une signification aussi intuitive et aussi simple que celle présentée ici.

7. De remarquables simplifications vont s'introduire dans les formules de la géométrie affine, en leur rendant l'écriture qu'elles avaient dans le cas métrique, aux indices-signes près. Parmi les formules « semi-métriques » relatives au tenseur de courbure $R^{\overset{\pm}{\alpha}}_{\underset{\pm}{\beta}.\mu\nu}$, signalons les suivantes, sans démonstration : *a*. l'abaissement d'indice :

$$g_{\underset{+}{\alpha}\underset{-}{\gamma}} R^{\overset{+}{\alpha}}_{\underset{+}{\beta}.\mu\nu} \equiv R_{\underset{-}{\gamma}\underset{+}{\beta}.\mu\nu} = -R_{\underset{+}{\beta}\underset{-}{\gamma}.\mu\nu} \equiv -g_{\underset{-}{\alpha}\underset{+}{\beta}} R^{\overset{-}{\alpha}}_{\underset{-}{\gamma}.\mu\nu}; \tag{11}$$

b. les identités de Bianchi :

$$R^{\overset{\pm}{\alpha}}_{\underset{\pm}{\beta}[.\mu\nu;\rho]} = 0; \tag{12}$$

c. les identités de Ricci :

$$\rho^{\overset{\pm}{\alpha}}_{[;\mu;\nu]} = \frac{1}{2} R^{\overset{\pm}{\alpha}}_{\underset{\pm}{\beta}.\mu\nu}\,\rho^{\overset{\pm}{\beta}}; \tag{13}$$

en rappelant que les [ ] désignent des commutateurs d'indices. Signalons aussi

$$R^{\overset{\pm}{\alpha}}_{\mu} \equiv g^{\overset{\pm}{\alpha}\overset{\mp}{\beta}} R_{\mu\underset{\mp}{\beta}} = g^{\overset{\pm}{\sigma}\overset{\pm}{\nu}} R^{\overset{\mp}{\alpha}}_{\underset{\pm}{\sigma}.\mu\nu}, \tag{14}$$

où l'on a contracté des indices du type ($\pm$) avec des indices du type (o.) Cette anomalie est intimement liée à la disparition du vecteur de torsion, condition de validité non seulement de (14) [*c. f.* ([5])] mais aussi d'autres formules non citées ici, celle du laplacien semi-métrique par exemple.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

([1]) I. CATTANEO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1145.
([2]) F. MAURER-TISON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 38.
([3]) A. EINSTEIN, *The Meaning of Relativity* (App. II).
([4]) A. LICHNEROWICZ, *Calcul tensoriel*, Colin, 1955.
([5]) F. MAURER-TISON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 240.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur les conditions de Sommerfeld et la Mécanique ondulatoire*. Note (*) de M. **ASSÈNE DATZEFF**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit μ un corpuscule (par exemple un électron) de masse m en mouvement dans un champ de potentiel $U(x, y, z)$. Admettons que μ décrive des trajectoires fermées. Nous avons montré en trois Notes ([1]), ([2]), ([3]) qu'on trouve le mouvement quantique du corpuscule en admettant que le champ U possède un support matériel se composant de particules AE. Ces dernières peuvent se grouper en formations Φ_k d'énergie $E_k = h\nu_k$. L'interaction de μ avec les Φ_k ainsi que les fluctuations des AE et Φ_k ont comme conséquence un mouvement

compliqué et non classique de μ. On a défini la probabilité de présence $w(x, y, z)$ de μ en un lieu déterminé et l'on a trouvé pour la fonction $f = \pm \sqrt{w} \exp(i\varphi)$ une équation de distribution de cette probabilité (équation d'amplitude de Schrödinger)

$$\Delta f + \frac{2m}{\hbar^2}(\mathrm{E} - \mathrm{U}) f = 0. \tag{1}$$

Ici nous allons considérer le passage à la limite du mouvement quantique de μ représenté par (1) à son mouvement classique.

Pour étudier le passage de la Mécanique ondulatoire à la Mécanique classique on fait d'habitude en (1) la substitution

$$f = \exp\left[\frac{i\mathrm{S}(x, y, z)}{\hbar}\right] \tag{2}$$

et l'on trouve

$$[\mathrm{S}] - \frac{i\hbar}{2m}\Delta \mathrm{S} = 0, \qquad [\mathrm{S}] = \frac{1}{2m}(\operatorname{grad} \mathrm{S})^2 - \mathrm{E} + \mathrm{U}, \tag{3}$$

où $[\mathrm{S}] = 0$ représente l'équation classique de Hamilton-Jacobi. En développant la fonction S en série, $\mathrm{S} = \sum (i\hbar)^n \mathrm{S}_n$, et en la remplaçant dans (3), on trouve facilement, en s'arrêtant aux deux premiers membres S_0 et S_1 (C, constante)

$$f = \frac{\mathrm{C}}{\sqrt[4]{\mathrm{E} - \mathrm{U}}} \exp \frac{i\mathrm{S}_0}{\hbar}. \tag{4}$$

Ici $\mathrm{S}_0(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est l'intégrale complète de l'équation de Hamilton-Jacobi $[\mathrm{S}_0] = 0$ (α_i, constantes arbitraires et $q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z$). On peut donc écrire

$$\mathrm{S}_0 = \int \sum_{i=1}^{3} p_i \, dq_i, \tag{5}$$

l'intégrale étant prise suivant une trajectoire classique.

Il est courant d'admettre en Mécanique ondulatoire qu'en traitant $\hbar = h/2\pi$ comme paramètre et en faisant en (3) le passage $h \to 0$, on trouve $[\mathrm{S}_0] = 0$, c'est-à-dire la Mécanique classique, resp. les trajectoires classiques de μ. Mais ce passage à la limite et l'interprétation qui en suit ne sont pas satisfaisants par le fait que pour chaque $h > 0$ est valable l'équation (1), c'est-à-dire on ne peut pas parler de trajectoires, et pour $h = 0$ on trouve en effet des trajectoires classiques, comme solution de l'équation $[\mathrm{S}_0] = 0$, mais alors la formule (2) n'a plus de sens. Nous allons montrer qu'en se servant de l'interprétation de la Mécanique quantique donnée en [1]-[3] le passage $h \to 0$ garde son sens et que cela mène aux conditions quantiques de Sommerfeld (en particulier aux orbites stables de Bohr).

D'après ([1])-([3]) le corpuscule μ possède à chaque instant une position et une vitesse déterminées, c'est-à-dire une certaine trajectoire quoique non classique et ayant des traits communs avec ceux d'un corpuscule brownien. D'un autre côté la probabilité de présence $w = |f|^2$ est déterminée par la fonction f solution de (1), qui est une fonction continue et uniforme de ses arguments. Cette propriété existe pour chaque valeur du paramètre h, c'est-à-dire aussi pour $h \to 0$ quand la première approximation de f est donnée par (4). Puisque nous avons admis que le mouvement classique de μ est périodique par rapport à toutes les variables q_i, p_i, alors la condition d'uniformité de f (4) sera exprimée par les conditions suivantes déterminant des valeurs quantifiées des trois constantes

$$\oint p_i \, dq_i = n_i h \qquad (n_i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{6}$$

Ce sont exactement les conditions quantiques de Sommerfeld. On peut leur donner l'interprétation suivante.

Si h est petit, la trajectoire de μ sera voisine d'une quelconque des trajectoires possibles classiques, déterminées par les conditions (6). On aura donc une distribution stationnaire de la probabilité de présence de μ uniquement pour certaines trajectoires stationnaires déterminées par les conditions (6). (Si h est petit et n_i grand, la variation relative de $n_i h$ sera petite et l'on aura à la limite des trajectoires distribuées d'une façon continue, c'est-à-dire la Mécanique classique.) On trouve aussi comme conséquence de l'équation (1) les conditions mathématiques pour déterminer ces orbites, sans pouvoir répondre à la question de l'électrodynamique : pourquoi l'électron ne rayonne-t-il pas pendant son mouvement sur une trajectoire stationnaire ? On aura sa réponse, croyons-nous, quand on pourra généraliser l'électrodynamique de Maxwell de façon qu'elle puisse englober la dynamique des phénomènes quantiques.

Comme exemple, considérons le cas de l'oscillateur harmonique, $U = (k/2)x^2$. Alors pour une valeur donnée E de l'énergie le corpuscule μ aura un mouvement périodique entre les points $\pm x_E = \pm \sqrt{2E/k}$, et la probabilité de présence « classique » de μ entre $-x_E$, x_E sera $w_1 = C_1/\sqrt{E - U}$ (C_1, constante), et $w_2 = 0$ hors de cet intervalle. Dans le cas de mouvement quantique de μ en approximation classique (si h est petit) avec des valeurs E_n de E déterminées par les conditions (6), la probabilité de présence entre les points $\pm x_n = \pm \sqrt{2E_n/k}$ et hors de l'intervalle $-x_n$, x_n sera donnée respectivement par les expressions

$$\left\{ \begin{aligned} w'_1 &= \frac{|C|^2}{\sqrt{E_n - U}} \quad (-x_n < x < x_n), \\ w'_2 &= \frac{|C|^2}{\sqrt{U - E_n}} \exp \frac{-2\displaystyle\int^x \sqrt{2m(U - E_n)}\, dx}{\hbar} \qquad (x < -x_n,\ x > x_n). \end{aligned} \right. \tag{7}$$

Ici ϖ'_1 a la même forme que l'expression classique ϖ_1, et pour $h > 0$ donné ϖ'_2 diminue vite quand $|x|$ croît. Si en même temps $h \to 0$, alors $\varpi'_1 \to \varpi_1$, $\varpi'_2 \to \varpi_2$, le mouvement quantique de μ tend vers le mouvement classique correspondant, et les conditions (6) détermineront des trajectoires classiques dépendant des paramètres continus.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1502.

(2) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1670.

(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1812.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Dédoublement de l'énergie de la résonance géante photonucléaire pour des noyaux déformés.* Note (*) de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note (1) nous avons montré que le calcul du potentiel d'interaction entre les centres de masse des protons et des neutrons, utilisant le modèle de Goldhaber et Teller (2) et les potentiels phénoménologiques neutron-proton de Gammel et Thaler (3), permet de prévoir d'une manière correcte l'énergie de résonance photonucléaire pour un noyau sphérique.

Lorsqu'on a un noyau déformé, le potentiel d'interaction perd la symétrie sphérique

$$V_{NP}(\vec{x}) = NZ\int_{(\vec{k})} v_{np}(\vec{k})\,(e^{i\vec{k}.\vec{x}} - 1)\,F_Z(\vec{k})\,F_N(\vec{k})\,d^3k \quad (1)$$

doit alors être calculé en tenant compte de la déformation nucléaire qui se reflète dans les facteurs de forme $F_z(\vec{k})$ et $F_Z(\vec{k})$ des protons et des neutrons.

Pour une déformation ellipsoïdale correspondant à une surface nucléaire $x^2 + y^2 + (1+\varepsilon)z^2 = R^2$, où R et $R/\sqrt{1+\varepsilon}$ désignent les rayons de l'ellipsoïde suivant le plan et l'axe de révolution, les facteurs de forme pour une densité constante deviennent

$$F_N(\vec{k}) = F_Z(\vec{k}) = F^0\left(k_x,\, k_y,\, \frac{k_z}{\sqrt{1+\varepsilon}}\right) = \frac{3}{(k'R)^3}(\sin k'R - k'R\cos k'R),$$

où F^0 correspond à un noyau sphérique et $k'^2 = k_x^2 + k_y^2 + [k_3^2/(1+\varepsilon)]$.

On mène les calculs comme dans la Note précédente (1) en se limitant au voisinage de $\vec{x} = 0$, ce qui se justifie du fait que l'extension de la fonction d'onde du mouvement relatif des centres de masse est de l'ordre de $2\sqrt{A/NZ}$ Fermi pour une énergie de résonance de l'ordre de 20 MeV, ce qui est petit devant le rayon nucléaire. Dans l'hypothèse où les nucléons se groupent en

moyenne par paire de spin opposé, la force tenseur donne une contribution nulle, un calcul plus précis montre qu'elle est négligeable. Les potentiels triplet et singlet ont des poids statistiques moyens 3/4 et 1/4.

L'interaction se réduit alors à un potentiel d'oscillateur dont les pulsations ω_1 dans le plan de symétrie et ω_2 suivant l'axe de symétrie sont donnée par

$$(\mathrm{I})\quad \begin{cases} \omega_1^2 = -\dfrac{3}{2m}\dfrac{1}{r_0^4}\dfrac{1}{A^{\frac{1}{3}}}\left\{\dfrac{3}{4}\,{}^3V_c^+[{}^3r_c^+]^2 g^{(3)}\left({}^3\mu_c^+ r_0 A^{\frac{1}{3}}(1+\varepsilon)^{\frac{1}{6}},\,\varepsilon\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. +\dfrac{1}{4}\,{}^1V_c^+[{}^1r_c^+]^2 g^{(1)}\left({}^1\mu_c^+ r_0 A^{\frac{1}{3}}(1+\varepsilon)^{\frac{1}{6}},\,\varepsilon\right)\right\}, \\ \omega_2^2 = (1+\varepsilon)\,\omega_1^2, \\ g(x,\varepsilon) = \dfrac{3}{2}\dfrac{1}{(1+\varepsilon)^{\frac{1}{6}}}\left\{\left(1 - \dfrac{1+\mu_c^+ r_0^+ + \frac{1}{2}(\mu_c^+ r_c^+)^2}{4x^2}\right) f(\varepsilon)\right. \\ \qquad\qquad - \dfrac{1+\mu_c^+ r_0^+ + \frac{1}{2}(\mu_c^+ r_c^+)^2}{2x^2}\sqrt{1+\varepsilon} \\ \qquad\qquad \left. + e^{\mu_c^+ r_0^+} e^{-\frac{2x}{\sqrt{1+2\frac{3}{\varepsilon}}}}\left[\left(1+\dfrac{1}{4x^2}\right) f(\varepsilon) + \dfrac{4}{3x} + \dfrac{1}{4x^2}\right]\right\}. \end{cases}$$

où

$$\mu_c^+ = \begin{cases} {}^3\mu_c^+ & \text{dans } g^{(3)} \\ {}^1\mu_c^+ & \text{dans } g^{(1)} \end{cases} \qquad f(\varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{\operatorname{Arc\,sin}\sqrt{-\varepsilon} - \sqrt{-\varepsilon}\sqrt{1+\varepsilon}}{(-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}} & \text{pour } \varepsilon < 0, \\ \dfrac{\sqrt{\varepsilon}\sqrt{1+\varepsilon} - \operatorname{Log}(\sqrt{\varepsilon}+\sqrt{1+\varepsilon})}{\varepsilon^{\frac{3}{2}}} & \text{pour } \varepsilon > 0. \end{cases}$$

Les énergies de résonance sont alors $E_1 = \hbar\omega_1$, et $E_2 = \hbar\omega_2$.

Le dédoublement de l'énergie de résonance a pour conséquence un élargissement de la largeur de la résonance géante photonucléaire ([6]). L'imprécision des courbes expérimentales ne permet pas d'atteindre en général la position des deux énergies de résonance, mais si l'on admet, suivant Okamoto, que la largeur totale Γ est la somme d'une largeur intrinsèque Γ_0, sensiblement constante pour tous les noyaux de nombre atomique suffisamment élevé ($A \geq 40$), et d'une largeur $\Delta\Gamma = E_1 - E_2$, la donnée de Γ et Γ_0 permet la détermination de $\Delta\Gamma$.

La valeur de Γ_0 correspond à la largeur de résonance des noyaux sphériques, $\Gamma_0 = 4{,}2$ MeV semble une valeur convenable ([7]).

L'énergie E_m pour laquelle la section efficace (γ, n) est maximum se situe entre les deux résonances et correspond approximativement à $\varepsilon = 0$, d'autre part $\mu_c^+ r_0 A^{1/3}$ est suffisamment grand pour $A > 40$, pour avoir une bonne approximation en écrivant

$$E_1 = E_m\sqrt{\frac{3}{2}\frac{f(\varepsilon)}{(1+\varepsilon)^{\frac{1}{6}}}},$$

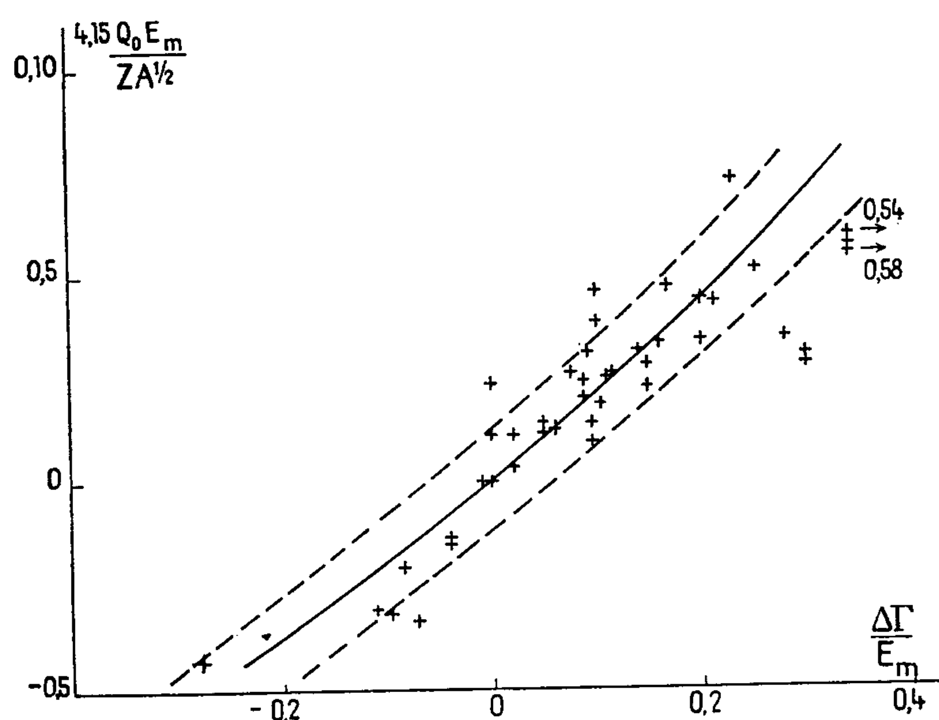
ce qui élimine le paramètre r_0 relié au volume nucléaire par $V = (4\pi/3) r_0^3 A$.

La séparation des deux énergies de résonance est alors donnée par

$$\Delta\Gamma = E_1 - E_2 = E_m(1 - \sqrt{1+\varepsilon})\sqrt{\frac{3}{2}\,\frac{f(\varepsilon)}{(1+\varepsilon)^{\frac{1}{6}}}}.$$

La présence d'une déformation nucléaire induit l'existence d'un moment quadrupolaire intrinsèque relié à ε par

$$\frac{-\varepsilon}{(1+\varepsilon)^{\frac{2}{3}}} = \frac{5}{2}\,\frac{Q_0}{r_0^2 A^{\frac{2}{3}} Z} \qquad Q_0 > 0 \quad \text{pour } \varepsilon < 0, \qquad Q_0 < 0 \quad \text{pour } \varepsilon > 0.$$



Trait continu : courbe théorique. (+) points expérimentaux. Les courbes en pointillés déterminent une bande à l'intérieur de laquelle doivent se trouver les points expérimentaux, si l'on admet une incertitude de ± 1 MeV sur la largeur expérimentale de la résonance.

On choisit pour valeur de r_0 celle qui fait coïncider la valeur théorique de E_m et sa valeur expérimentale (on obtient $r_0 \simeq 1,30$ Fermi), alors exprimant r_0 en fonction de E_m :

$$\frac{-\varepsilon}{(1+\varepsilon)^{\frac{2}{3}}} = 4,15\,\frac{Q_0 E_m}{ZA^{\frac{1}{2}}}.$$

Pour éprouver la théorie on porte en ordonnée $4,15(Q_0 E_m/ZA^{1/2})$ et en abscisse $\Delta\Gamma/E_m = (\Gamma - 4,2)/E_m$, les valeurs de Q_0, Γ, E_m utilisées sont celles données par Okamoto ([7]).

Tout dernièrement, une analyse très soignée de la section efficace (γ, n) du ^{181}Ta a permis à Weiss, Petrie et Fuller ([8]) de mettre en évidence les deux maxima dus au dédoublement de l'énergie de résonance. Utilisant les valeurs $E_1 = 15,6$ MeV, $E_2 = 12,7$ MeV, on obtient partant de (I), $\varepsilon = (E_2/E_1)^2 - 1 = 0,337$ d'où l'on tire $Q_0 = 7,3$ barns en prenant $r_0 = 1,32$ Fermi qui correspond à $E_m = 14,1$ MeV. La détermination par excitation coulombienne ([9]) donne

$Q_0 = 6,8$ barns, tandis qu'à partir du moment quadrupolaire spectroscopique on obtient $Q_0 = 9,2$ barns. L'accord paraît donc excellent.

(*) Séance du 3 novembre 1958.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 926.
(2) GOLDHABER et TELLER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1046.
(3) GAMMEL et THALER, *Phys. Rev.* 107, 1957, p. 1337.
(4) Se reporter à l'article (1).
(5) Pour la signification des symboles, se reporter à l'article (1).
(6) K. OKAMOTO, *Prog. Theoret. Phys.* (Japon), 15, 1956, p. 75. M. DANOS, *Bull. Amer. Phys. Soc.* Sec. II, 1, 1956, p. 135.
(7) K. OKAMOTO, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 143.
(8) G. M. TEMMER, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 505.
(9) ALDER, BOHR et al., *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 531.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une remarque sur l'interaction de Fermi.* Note de M. TAKEHIKO TAKABAYASI, présentée par M. Louis de Broglie.

Une interaction de Fermi entre quatre fermions a, b, c, d effectuant le processus

$$b + d \rightleftharpoons a + c \tag{1}$$

se représente en général par la densité de Lagrange d'interaction suivant (1)

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{L} = \mathrm{L}_1 + \mathrm{L}_2, \\ \mathrm{L}_1 = \sum_{\mathrm{X}} \mathrm{C_X J_X} + \mathrm{H.\,C.}, \qquad \mathrm{L}_2 = \sum_{\mathrm{X}} \mathrm{C'_X J'_X} + \mathrm{H.\,C.} \end{array}\right. \tag{2}$$

Les $\mathrm{J_X}$ désignent les invariants

$$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{J_S} = (\bar{a}b)(\bar{c}d), \\ \mathrm{J_V} = (\bar{a}\gamma_\mu b)(\bar{c}\gamma_\mu d), \\ \mathrm{J_T} = \frac{1}{2}(\bar{a}\sigma_{\mu\nu} b)(\bar{c}\sigma_{\mu\nu} d), \qquad \left(\sigma_{\mu\nu} = \frac{i}{2}\gamma_{[\mu}\gamma_{\nu]}\right), \\ \mathrm{J_A} = -(\bar{a}\gamma_\mu\gamma_5 b)(\bar{c}\gamma_\mu\gamma_5 d), \\ \mathrm{J_P} = (\bar{a}\gamma_5 b)(\bar{c}\gamma_5 d), \end{array}\right. \tag{3}$$

a, b, c, d étant des opérateurs des champs de spineur à quatre composantes (2), tandis que les $\mathrm{J'_X}$ sont les pseudoscalaires obtenus à partir des $\mathrm{J_X}$ par la substitution $d \to \gamma_5 d$.

Le lagrangien ci-dessus est donné dans une telle forme qu'il correspond au processus dans lequel la particule b se transforme en a et la particule d en c (ou *vice versa*).

Il faut remarquer cependant que dans le processus physique réel désigné

par (1) tout ce qui se passe, c'est l'annihilation des deux particules b et d et la création simultanée des deux autres particules a et c (ou *vice versa*). Ainsi il est naturel que nous prenions le point de vue suivant : Il n'y a pas de sens de distinguer si la particule a provient de b, et c de d, ou la particule a provient de d, et c de b. Une telle distinction n'a pas de sens même quand b et a sont des baryons et d et c des leptons, tel que le cas de désintégration β, tant qu'on considère l'interaction de Fermi comme un processus direct et élémentaire.

Ce principe veut dire que le lagrangien (2) doit être séparément invariant par rapport à l'échange d'opérateurs [3]

$$b \rightleftharpoons d, \tag{4}$$

et à

$$a \rightleftharpoons c. \tag{5}$$

Il est évident que pour que L soit invariant pour (4) ou (5) chacun de L_1 et L_2 doit l'être. Considérons donc L_1 premièrement. On remarque d'abord que chacun des J_X de (3) est identique à une combinaison linéaire des cinq invariants suivants de couplages scalaire et pseudoscalaire [4] :

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{ll} J_S = (\bar{a}b)(\bar{c}d), & \tilde{J}_S = (\bar{a}d)(\bar{c}b), \\ J_P = (\bar{a}\gamma_5 b)(\bar{c}\gamma_5 d), & \tilde{J}_P = (\bar{a}\gamma_5 d)(\bar{c}\gamma_5 b), \\ K = -(\bar{a}B^{-1}\bar{c}^T)(b^T B d) = (\bar{a}\gamma_5 c^C)(\bar{b}^C\gamma_5 d); & \end{array}\right.$$

c'est-à-dire

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} J_V = -J_S - 2\tilde{J}_S - J_P - 2K, \\ J_A = J_S + J_P + 2\tilde{J}_P + 2K, \\ J_T = -J_S - 2\tilde{J}_S - J_P - 2\tilde{J}_P - 8K. \end{array}\right.$$

Ces identités se dérivent à partir de la formule

$$(\gamma_\mu)_{\alpha\beta}(\gamma_\mu)_{\alpha'\beta'} = -\delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha'\beta'} - (\gamma_5)_{\alpha\beta}(\gamma_5)_{\alpha'\beta'} + 2\delta_{\alpha\beta'}\delta_{\alpha'\beta} - 2B^{-1}_{\alpha\alpha'}B_{\beta\beta'}, \tag{8}$$

et de pareilles [5] ainsi que des relations d'anticommutation entre les champs a b, c et d.

Pour l'échange (4) ou (5) on a évidemment

$$J_S \rightleftharpoons \tilde{J}_S, \qquad J_P \rightleftharpoons \tilde{J}_P, \qquad K = \text{invariant}. \tag{9}$$

Par suite de (7) et (9) l'invariance de L_1 sous (4) ou (5) entraîne les conditions

$$C_V + C_A = -(C_S + C_T) = C_P + C_T. \tag{10}$$

Considérons maintenant la partie L_2. Chacun des J'_X est réduit à une combinaison linéaire de cinq pseudoscalaires

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{ll} J'_S = (\bar{a}b)(\bar{c}\gamma_5 d), & \tilde{J}'_S = (\bar{a}d)(\bar{c}\gamma_5 b), \\ J'_P = (\bar{a}\gamma_5 b)(\bar{c}d), & \tilde{J}'_P = (\bar{a}\gamma_5 d)(\bar{c}b), \\ K' = -(\bar{a}B^{-1}\bar{c}^T)(b^T B\gamma_5 d), & \end{array}\right.$$

par les identités analogues à (7). Sous l'échange (4) les pseudoscalaires (11) se transforment comme

(12) $$J'_S \rightleftharpoons \tilde{J}'_S, \quad J_P \rightleftharpoons \tilde{J}'_P, \quad K' = \text{invariant},$$

tandis que sous (5) ils changent comme

(13) $$J'_S \rightleftharpoons \tilde{J}'_P, \quad J'_P \rightleftharpoons \tilde{J}'_S, \quad K' = \text{invariant}.$$

Ainsi l'invariance de L_2 sous (4) exige que

(14) $$C'_V + C'_A = C'_S + C'_T = -(C'_P + C'_T),$$

tandis que l'invariance sous (5) impose que

(15) $$C'_V + C'_A = -(C'_S + C'_T) = C'_P + C'_T.$$

Les relations (14) et (15) signifient ensemble

(16) $$C'_V = -C'_A, \quad C'_S = C'_P = -C'_T.$$

Les conditions (10) et (16) assurent le principe d'indiscernabilité dans le processus de Fermi.

Si une des particules b et d est le neutrino à deux-composantes ([6]), on a

(17) $$C_X = C'_X,$$

comme requise par l'invariance de L par rapport à $b \to \gamma_5 b$ ou à $d \to \gamma_5 d$; alors on arrive à la forme d'interaction suivante

(18) $$L = C_1 (\bar{a}\gamma_\mu P_g b)(\bar{c}\gamma_\mu P_g d) + C_2 \left\{ -(\bar{a} P_g b)(\bar{c} P_g d) + \frac{1}{2}(\bar{a}\sigma_{\mu\nu} P_g b)(\bar{c}\sigma_{\mu\nu} P_g d) \right\} + \text{H.C.}$$

avec

$$P_g = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5),$$

où interviennent seulement deux constantes de couplage. Le premier terme de (18) est le couplage de Feynman et Gell-Mann ([7]). Notre résultat permet d'ajouter à ce couplage une certaine quantité du couplage S + P — T donné par le terme C_2 dans (18).

Dans le cas où une des particules a et c est aussi le neutrino, tel que le cas de désintégration du μ-méson, le terme-C_2 de (18) s'annule et l'on trouve le couplage V — A pur.

([1]) T. D. LEE et C. N. YANG, *Phys. Rev.*, **104**, 1956, p. 254.

([2]) On considère tous les b, d, a, et c dans (1) comme « particules ». Un processus de Fermi quelconque peut toujours s'écrire dans la forme (1) en supposition de la conservation de leptons.

(3) Une telle condition de symétrie sur l'interaction a été étudiée par E. R. CAIANIELLO, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 43 avant la reconnaissance de la violation de parité.

(4) b^C désigne la conjugaison de charge de b, c'est-à-dire $b^C = C\bar{b}^T$ avec $C^\dagger C = 1$, $C^T = -C$ et $(\gamma_\mu)^T = -C^{-1}\gamma_\mu C$; $B = C^{-1}\gamma_5$ a les propriétés, $B^\dagger B = 1$, $B^T = -B$ et $(\gamma_\mu)^T = B\gamma_\mu B^{-1}$.

(5) *cf.* T. TAKABAYASI, *Suppl. Prog. Theor. Phys.*, n° 4, 1957, p. 62. Signalons que notre procédé de réduction comme l'équation (7) est plus simple que celui dû à FIERZ, *Z. Physik*, 104, 1937, p. 553.

(6) T. D. LEE et C. N. YANG, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1671. On suppose le neutrino gauche.

(7) R. P. FEYNMAN et M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193. Ils ont remarqué que leur interaction n'est pas affectée par l'échange des particules entrantes. *Voir* aussi E. C. G. SUDARSHAN et R. E. MARSHAK, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1860.

MAGNÉTISME. — *Variation de largeur de la courbe d'absorption du grenat d'yttrium-fer avec substitution de* Cr^{3+}. Note (*) de MM. **ROGER VAUTIER** et **ANDRÉ-JEAN BERTEAUD**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs rendent compte des variations de largeur de la courbe d'absorption observées dans le grenat d'yttrium, dans lequel des ions Cr^{3+} ont été substitués à des ions Fe^{3+}. Ces variations peuvent s'expliquer par une variation de densité avec la teneur en chrome.

Nous avons étudié les variations de l'absorption de composés de substitution du grenat d'yttrium-fer en fonction du champ continu appliqué. Ces composés de substitution sont obtenus en remplaçant une partie des ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+} et répondent à la composition moléculaire $(5-x)\,Fe_2O_3$, $x\,Cr_2O_3$, $3\,Y_2O_3$.

G. Villers a fait l'étude de leur moment à saturation (1) et nous avons déjà rendu compte de la variation du facteur « g » apparent de ces composés (2).

Les mesures de l'absorption μ'' ont été réalisées en cavité cylindrique non dégénérée de mode TE_{112} à la fréquence de 8915 MHz. La technique de mesure consiste à évaluer la surtension Q_v de la cavité vide et la surtension Q_e de la cavité contenant le matériau étudié, pour chaque valeur du champ continu appliqué. J. O. Artman et P. E. Tannenwald ont établi les expressions de perturbation des cavités cylindriques non dégénérées TE_{11n}(3). De ces expressions on déduit μ'' en fonction de Q_v, Q_e et des dimensions de la cavité et de l'échantillon. Les valeurs des surtensions sont déduites des mesures de la fréquence de résonance f_r et de la différence des fréquences quadrantales Δf.

Pour mesurer ces fréquences, nous avons employé une technique différente de celles généralement utilisées et qui consiste à prélever directement l'énergie dans la cavité l'aide d'une petite sonde. Cette sonde est située dans un plan de section droite correspondant à un champ électrique maximum et son enfonce-

ment est de quelques dixièmes de millimètre. Il est suffisant pour permettre uue bonne observation de la résonance et assez faible pour que la perturbation de la cavité qui en résulte, soit négligeable. L'autre extrémité de la sonde excite une portion de guide terminée par un cristal détecteur.

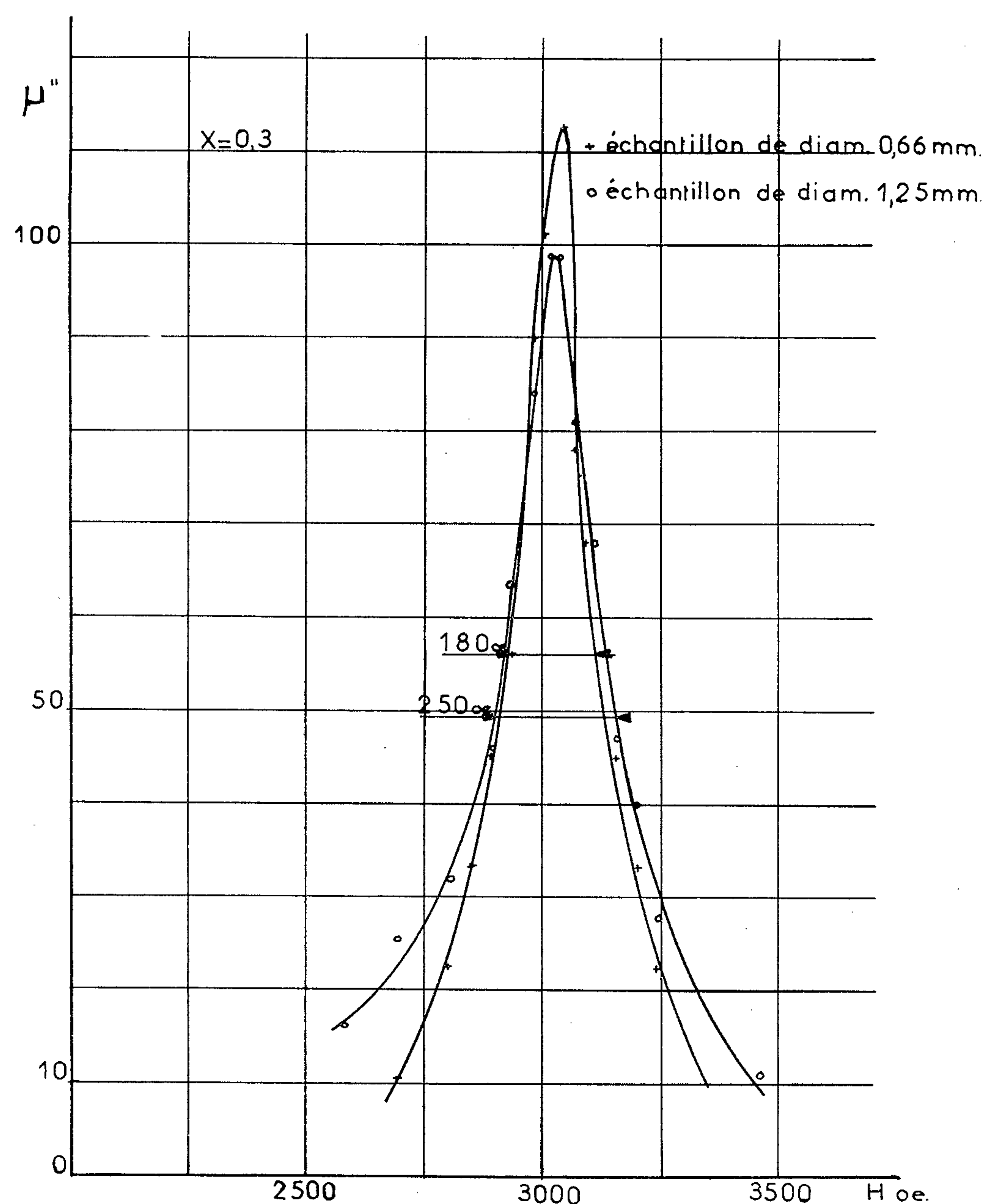


Fig. 1.

Les mesures ainsi réalisées ont permis d'obtenir une meilleure définition de la courbe $\mu''(H)$ que celle obtenue en utilisant l'énergie réfléchie par la cavité.

Les échantillons mesurés étaient constitués par des sphères dont le diamètre variait selon les cas, entre 0,5 et 0,75 mm.

On a observé que ces dimensions correspondaient à une largeur des courbes $\mu''(H)$ minimum et que dans cette plage de variation, les largeurs des courbes variaient peu avec le diamètre de l'échantillon. A titre d'exemple, nous indiquerons que, pour une teneur en chrome correspondant à $x = 0,3$, nous avons obtenu une largeur ΔH de la courbe d'absorption de 250 Oe pour

une sphère de 1,25 mm de diamètre et de 180 Oe pour une sphère de 0,66 mm. Sur la figure 1, sont représentées les courbes $\mu''(H)$, correspondant à ces deux échantillons, au voisinage de la résonance. On observe bien, sur ces courbes, une variation du champ de résonance avec le diamètre de l'échantillon conforme à la variation de g de notre Note précédente [2].

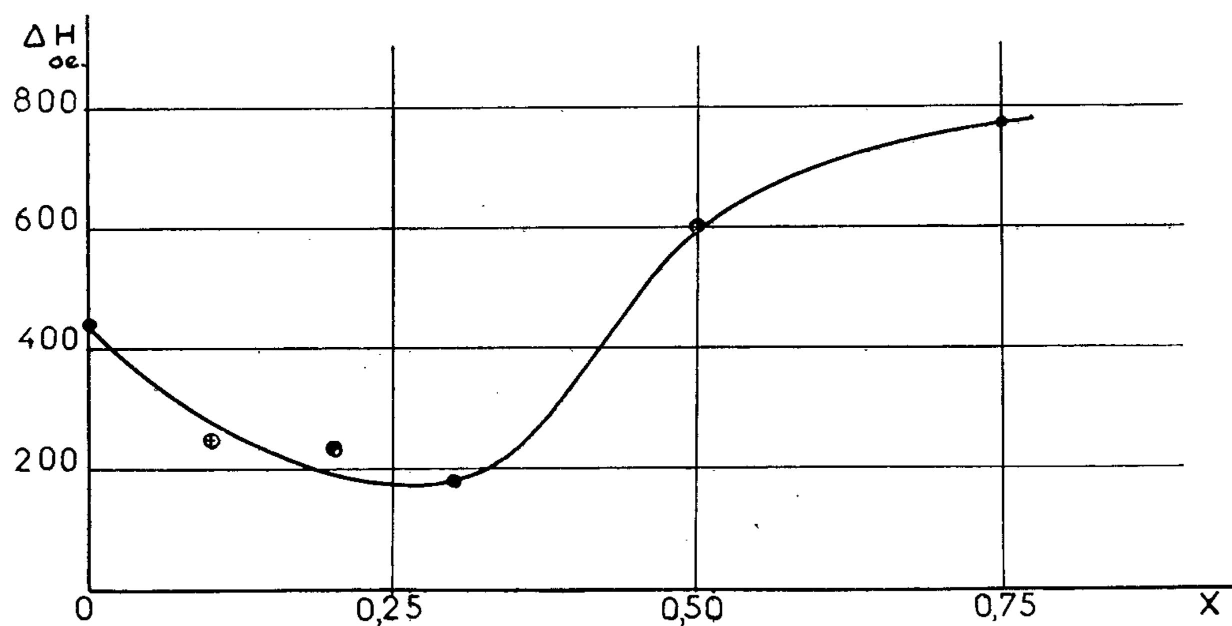


Fig. 2.

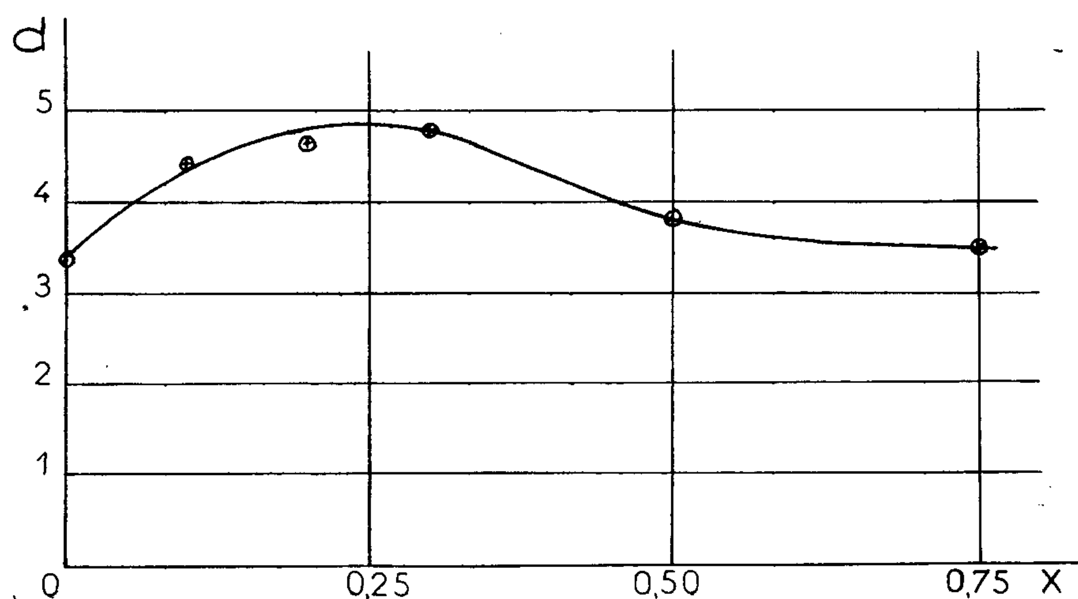


Fig. 3.

Pour chaque valeur de la teneur x en chrome, nous avons relevé la courbe d'absorption $\mu''(H)$ et mesuré la largeur ΔH de la courbe à mi-hauteur. Sur la figure 2, sont représentées les variations de cette largeur ΔH en fonction de x. On observe que la substitution de chrome dans le grenat d'yttrium-fer a pour effet de diminuer ΔH qui varie de 440 Oe pour $x = 0$ à 180 Oe pour $x = 0,3$. Pour les teneurs en chrome plus importantes ΔH augmente très rapidement.

Nous avons mesuré par ailleurs la densité des échantillons utilisés et nous avons trouvé que la courbe de variation en fonction de x passait par un maximum qui se situait également au voisinage de $x = 0,3$. On a représenté, sur la figure 3, cette courbe de variation $d(x)$.

L'existence d'un minimum de largeur ΔH pour $x = 0,3$ peut donc s'expliquer par l'augmentation de densité observée dans les grenats d'yttrium avec

substitution de chrome. Une étude actuellement en cours nous permettra de connaître exactement l'influence de la densité sur la largeur de ligne. Il semble, d'après les premiers résultats, que l'augmentation de densité due à la substitution de chrome suffit à expliquer quantitativement les variations de ΔH. Dans ce cas, il est intéressant de noter l'existence du maximum de densité obtenu par simple substitution de chrome dans des grenats d'yttrium-fer préparés dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) G. VILLERS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2033.

(2) R. VAUTIER et A.-J. BERTAUD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1322.

(3) J. O. ARTMAN et P. E. TANNENWALD, *J. Appl. Phys. U. S. A.*, 26, 9, 1955, p. 1124-1132.

(*Laboratoire du magnétisme et de physique du corps solide de Bellevue.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la forme des faces d'un secteur magnétique à champ homogène et la correction de l'aberration d'ouverture.* Note (*) de M. **ALBERT SEPTIER**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. FORME DES FACES. — *a. Incidence normale.* — Soit O un point situé à l'intérieur d'un secteur magnétique à champ homogène, à une distance Z_0 de la face mécanique de sortie, sur la trajectoire moyenne OZ du faisceau (*fig.* 1), et tel que le champ B_X en ce point soit égal à sa valeur B_0 au centre de l'aimant. On définit alors d, longueur équivalente au champ de fuite, par la relation

$$d = \frac{1}{B_0}\int_0^\infty B_X\,dZ - Z_0. \qquad (1)$$

Le calcul (au premier ordre) des éléments cardinaux du secteur fait intervenir des faces fictives d'entrée et de sortie parallèles aux faces mécaniques de l'aimant, à une distance d de celles-ci. En spectrographie de masses, la largeur D du faisceau et l'épaisseur h de l'entrefer restent toujours faibles devant la largeur l des pièces polaires et il est justifié de considérer les faces « magnétiques » comme des éléments de surfaces (en général des plans) parallèles aux faces mécaniques.

Mais pour des analyseurs ou déviateurs de particules de haute énergie, utilisant des faisceaux de grandes dimensions, des raisons d'économie ou d'encombrement obligent souvent à réduire l; l'étude que nous avons effectuée sur les déviateurs du système d'injection du synchrotron à protons du C. E. R. N. (1) montre que les faces magnétiques n'ont plus alors une forme aussi simple. Les caractéristiques des aimants, à faces mécaniques planes, sont les suivantes :

$l = 30$ cm; $h = 10$ cm; $2\Phi = 14°$; $R = 4,5$ m; le faisceau de particules aura un diamètre approximatif de 8 cm.

L'exploration systématique de la répartition de B_x dans le champ de fuite permet de calculer d sur OZ et des parallèles à OZ, et conduit aux résultats suivants : sur OZ, $d \# 6$ cm; suivant OY, d décroît constamment de part et d'autre de OZ de façon symétrique; l'écart ΔL atteint 0,5 mm en $Y = \pm 4$ cm

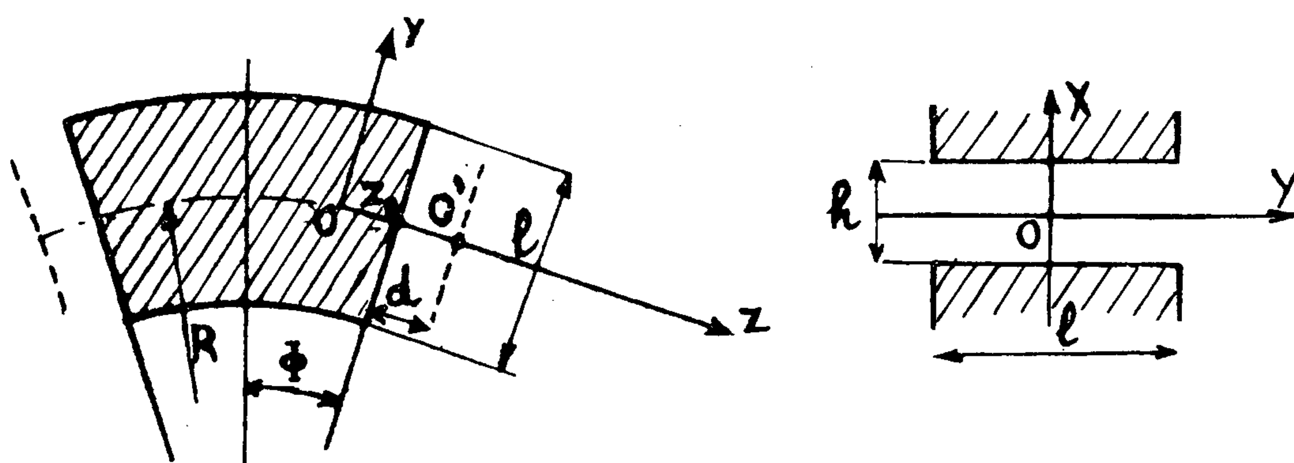


Fig. 1.

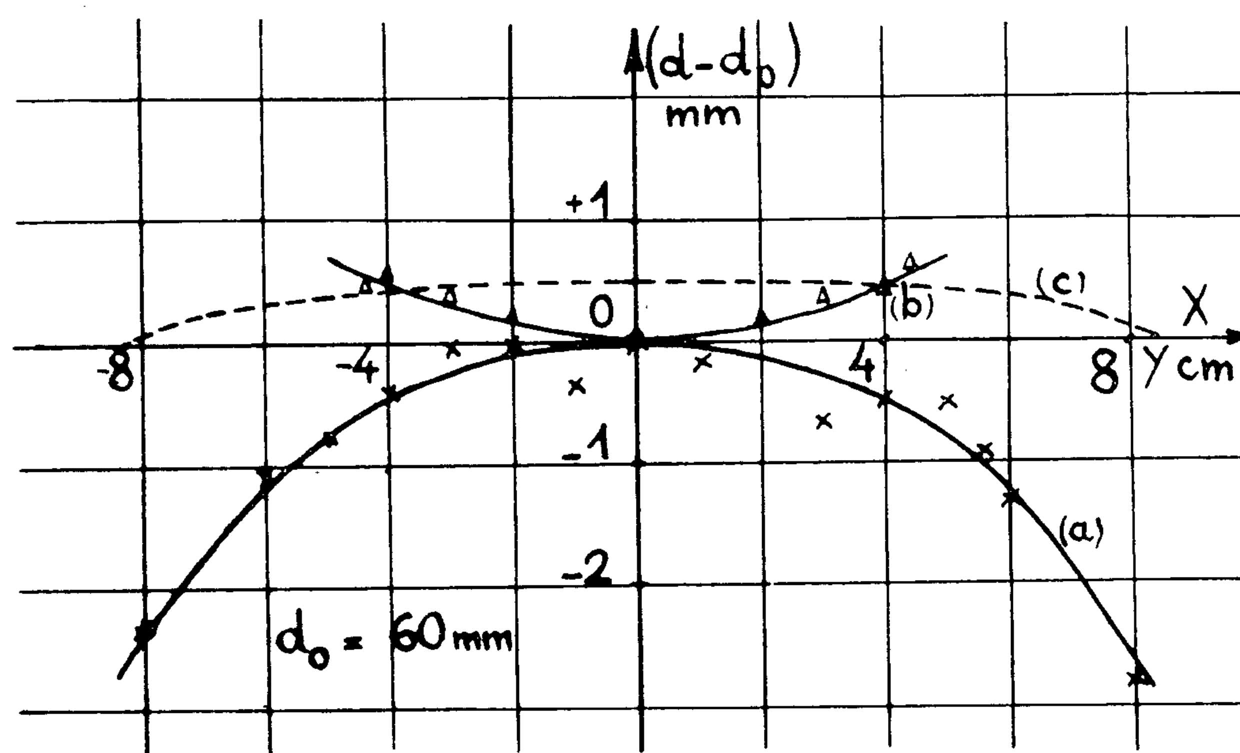


Fig. 2.

et 2,5 mm en $Y = \pm 8$ cm (*fig.* 2*a*); suivant OX la variation se fait en sens contraire : d augmente lorsqu'on se rapproche du fer (*fig.* 2*b*); sur des parallèles à OY situées en $X = \pm 4$ cm, ΔL décroît encore, mais beaucoup moins vite (*fig.* 2*c*).

En tous points, la face magnétique a donc deux courbures opposées et les rayons de courbure naturels au centre O′ sont les mêmes suivant les directions OY et OX : $r \# 1,6$ m.

b. Incidence oblique. — Si l'on considère la possibilité de focaliser les particules dans le plan XOZ par inclinaison des faces de l'aimant d'un angle α_0 sur la trajectoire moyenne, la faible valeur de l/h aboutit à un phénomène de « traînage » dans l'inclinaison α correspondante de la face magnétique. La

section de cette face suivant OY pour $\alpha_0 = 8°$ et $\alpha_0 = 13°45'$ est représentée sur la figure 3. Ces courbes retrouvent la symétrie de la courbe $2a$, si on considère que la carte du champ n'a tourné que de $7°40'$ et $12°30'$ respectivement. Le phénomène s'amplifiera aux plus grands angles. Par contre, en

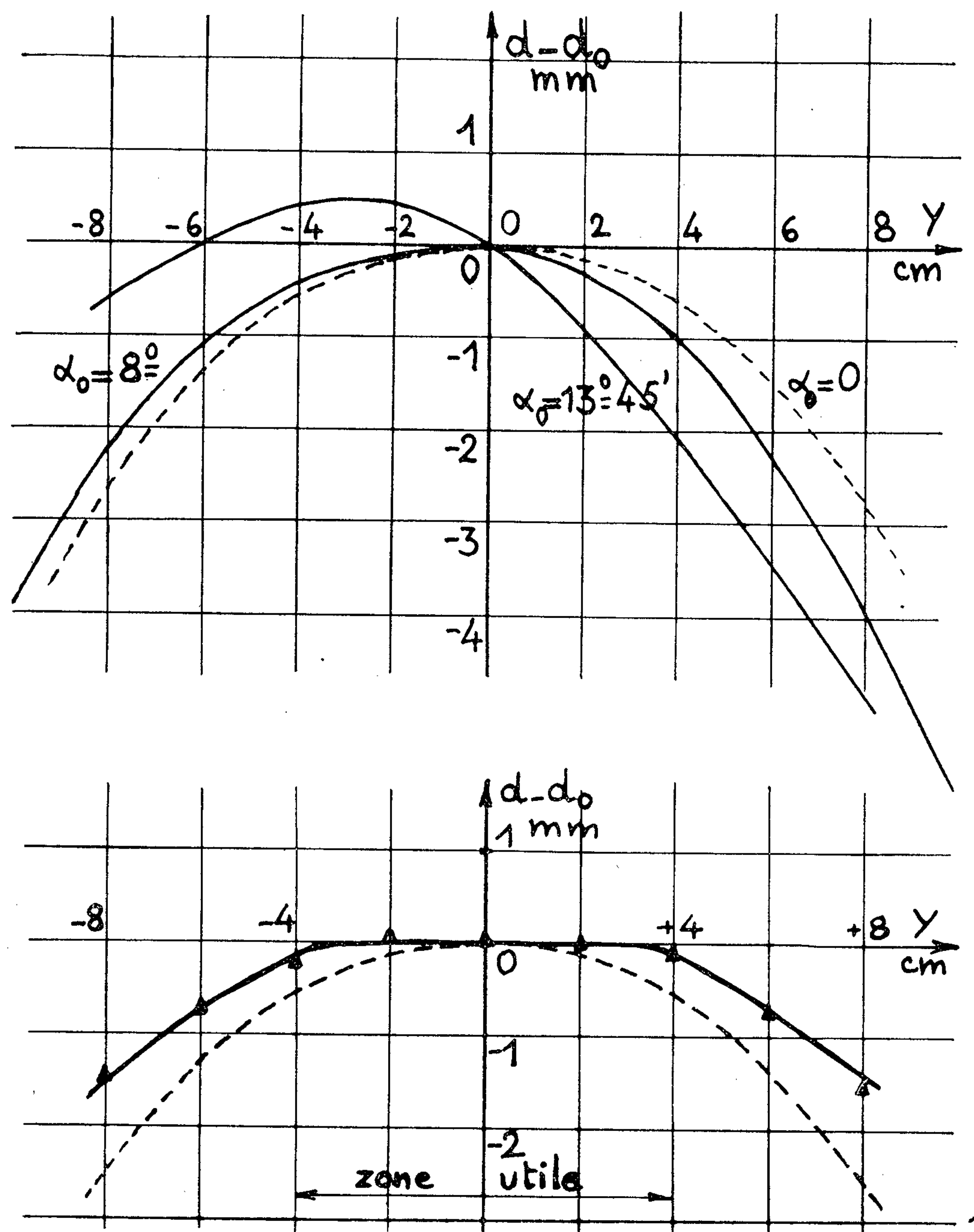


Fig. 3.

$X = \pm 4$ cm, l'inclinaison α est pratiquement égale à α_0 ; on assiste donc à une distorsion de la face magnétique, qui n'est plus symétrique par rapport à OX.

2. Correction de l'aberration d'ouverture. — La correction du terme principal d'aberration d'ouverture (focalisation au second ordre) peut s'effectuer en profilant les faces de l'aimant (donc les faces magnétiques). Pour un système objet-image symétrique travaillant avec incidence et émergence normales, il suffit de remplacer les faces planes par des portions de cylindres

circulaires parallèles à OX, convexes vers l'extérieur r et de rayon [2] ρ tel que

$$\rho = R \cot^3 \Phi. \tag{2}$$

Si l'on applique cette règle aux déviateurs étudiés, la valeur de ρ est pratiquement infinie. La courbure naturelle des faces magnétiques va provoquer ici une aberration d'ouverture inversée (le rayon central est plus dévié que les rayons marginaux).

Par contre la courbure de la face suivant OX va déformer l'image (rayons voisins du fer plus déviés que ceux du plan OY), l'image d'une fente source infiniment fine parallèle à OX sera une tache en croissant de largeur δ au centre et dont la concavité est tournée vers le centre du secteur.

Pour annuler δ il suffit de réaliser la condition (2) donc, dans notre cas, de donner aux faces de l'aimant une concavité convenable vers l'extérieur. La figure 4 montre le résultat d'une telle correction dans la zone centrale; la courbure suivant OX disparaît également et, près du fer, la longueur d reste sensiblement constante; la correction effectuée est pratiquement totale.

Dans le cas des faces inclinées (incidence oblique), nous avons vérifié qu'il est également possible de rendre plane la face magnétique à l'aide de correcteurs dissymétriques placés sur les faces mécaniques.

En résumé, pour les faibles valeurs du rapport l/h, on pourra avoir une aberration d'ouverture normale si $r > \rho$, une aberration inversée si $r < \rho$ (notre cas); enfin une focalisation au second ordre sera possible sans avoir à retoucher les faces planes si $r = \rho$.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) H. G. HEREWARD, K. JOHNSEN et P. LAPOSTOLLE, *C. E. R. N. Symposium*, 1, 1956, p. 179.

(2) K. T. BAINBRIDGE, voir *Experimental Nuclear Physics*, p. 589, édité par E. Segré, I, 1953.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Discrimination entre le voile γ et le voile chimique dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de MM. **Jacques Bermond** et **Maurice Schérer**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans le développement des émulsions G_5 par révélateur à l'amidol à basse température, on étudie quels sont les pH et durées de développement optima pour la discrimination entre le voile γ et le voile chimique.

Un lot de plaques Ilford G 5 de 50 μ a été conservé dans des conditions identiques de température et d'humidité. Une partie du lot a servi de témoins, l'autre a été exposée aux rayons γ, chaque plaque ayant subi la même exposition. 24 h après cette exposition, toutes les plaques ont été

développées à 4° C dans les mêmes bains, mais avec des durées différentes. On a utilisé trois révélateurs à l'amidol sans bromure de potassium,

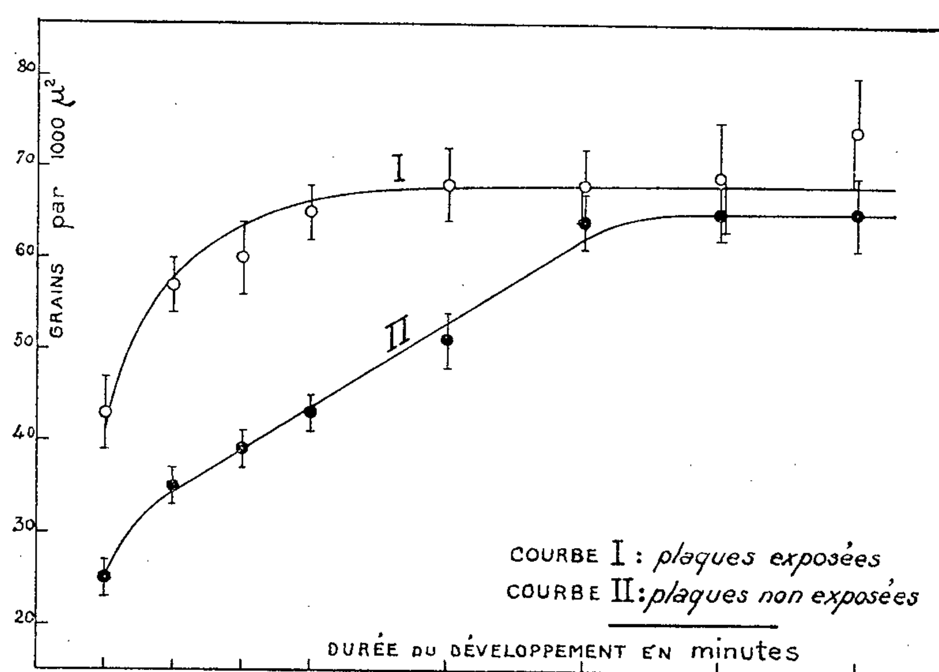


Fig : 1 — Densités du voile suivant le temps de développement
Révélateur de pH : 7.1 — Température (4.3±0.2)°C.

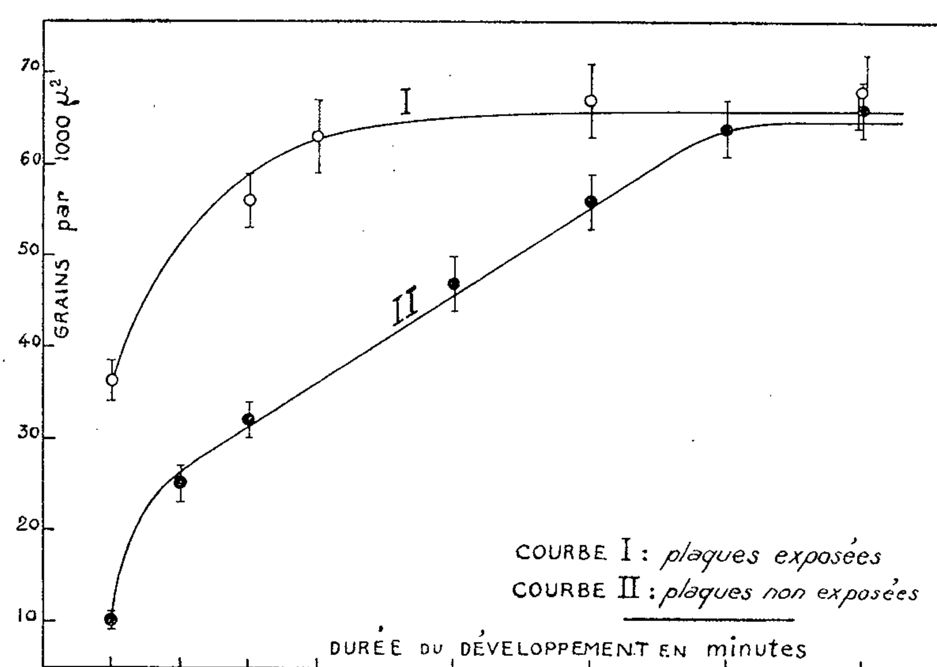


Fig : 2 — Densités du voile suivant le temps de développement
Révélateur de pH : 6.8 — Température (4.3± 0.2)°C.

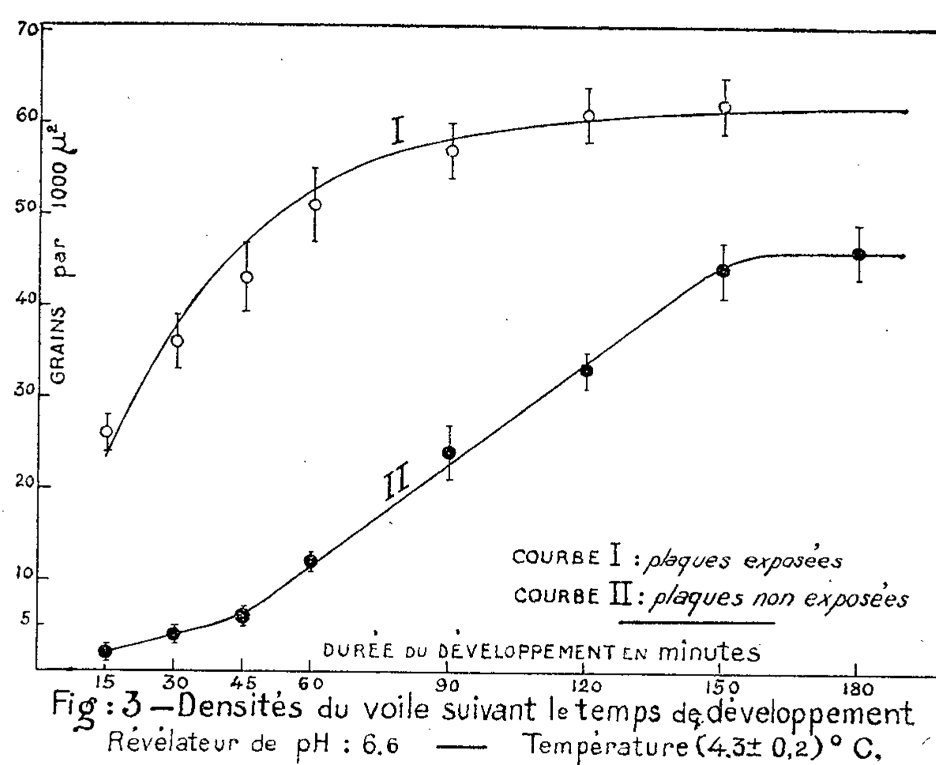


Fig : 3 — Densités du voile suivant le temps de développement
Révélateur de pH : 6.6 — Température (4.3± 0.2)° C.

de pH respectifs 7,1, 6,8 et 6,6. La variation de pH était obtenue par addition d'acide chlorhydrique. La suite du traitement : bain d'arrêt, fixage, dilution, lavage a été la même pour toutes les plaques.

Les densités de grains par 1000 μ^2 ont été comptées à une profondeur moyenne de 20 μ (émulsion non traitée) en dénombrant les grains constituant les agrégats, au moyen d'un oculaire micrométrique à quadrillage.

Les courbes I (*fig.* 1, 2, 3) donnent les variations du voile total (γ + chimique) pour les révélateurs de pH 7,1; 6,8; 6,6.

Les courbes II représentent le voile photographique des plaques témoins non exposées, mais développées dans les mêmes conditions que les précédentes.

En ce qui concerne les plaques exposées, nous avons trouvé que la densité de grains développés peut s'exprimer en fonction de la durée de développement par une équation du type appliqué par Mees et Sheppard aux densités optiques

$$d = D(1 - e^{-Kt}),$$

K et D coefficients dépendant de la température et du développement, le premier étant caractéristique de la vitesse v de développement à la température t

$$v = DK\, e^{-Kt}.$$

On a déterminé ces coefficients D et K en fonction des pH. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU I.

pH du révélateur.	D.	K.	Densité du voile total au temps t en grains/1000 μ^2.	v en grains/1000 μ^2/mn au temps t.
7,1	68	0,061	$d = 68\ (1 - e^{-0,061t})$	$4,15\, e^{-0,061t}$
6,8	65,9	0,050	$d = 65,9\,(1 - e^{-0,050t})$	$3,30\, e^{-0,050t}$
6,6	61,8	0,031	$d = 61,8\,(1 - e^{-0,031t})$	$1,92\, e^{-0,031t}$

Les courbes II représentant le voile chimique comportent une partie rectiligne dans des limites de temps de développement variables avec le révélateur, puis les densités de voile paraissent tendre vers une limite. Ces résultats sont en accord avec ceux de Herz [1] pour des plaques exposées au rayonnement cosmique. La partie initiale de ces courbes indique que la vitesse au début du développement varie beaucoup avec le pH du révélateur. Cette période correspond à l'apparition du voile « d'émulsion », le voile de révélateur n'apparaissant que par la suite [2].

Les parties rectilignes des courbes II permettent de déduire (en appli-

quant la méthode des moindres carrés) le tableau II des vitesses v' de développement du voile de révélateur.

TABLEAU II.

pH du révélateur.	v' grains/1000 μ^2/mn.	
7,1	0,31	Entre 30 et 120 mn
6,8	0,32	» 30 et 150 »
6,6	0,37	» 45 et 150 »

Les tableaux I et II conduisent à déterminer la durée optima de développement t par la condition que la vitesse de développement du voile dans les plaques exposées v soit égale à celle v' dans les plaques témoins, soit $v = v'$. On déduit ainsi le temps optimum pour les 3 pH étudiés.

TABLEAU III.

pH du révélateur.	Temps de développement (mn).	Densités voile (en grains/1000 μ^2).	
		Total.	Chimique.
7,1	42,5	62,9	36,2
6,8	46,7	59,5	31,7
6,6	53	49,8	9

Les densités atteintes pour ces temps optima représentent respectivement : 92,5, 90,3 et 80,6 % des densités maxima de voile total et 58 % ; 49 et 20 % des densités de voile chimique, de sorte que le rapport des densités de voile γ aux densités de voile chimique sont respectivement : 0,72, 0,88 et 4,5. En limitant à 45 mn au lieu de 53 mn le développement à pH 6,6, ce rapport passe à 6,8.

Conclusion. — On voit ainsi l'avantage qu'il y a, pour la mise en évidence d'un faible rayonnement γ, à utiliser un révélateur à l'amidol à pH assez bas et à limiter la durée de développement.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux concernant les densités de voile γ dans les émulsions épaisses et leur variation avec la profondeur (3).

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) A. J. HERZ, *J. Sc. Instr.*, 29, 1952, p. 15.

(2) R. W. SIMPSON, *Phot. Sc. Enging.*, 1, 1958, p. 119; *Sc. Ind. Phot.*, 29, 1958, p. 227.

(3) J. BERMOND et M. SCHÉRER, *Colloque de Photographie corpusculaire*, Strasbourg, juillet 1957; *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 407.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur les spectres d'électrons de collision de grande énergie des mésons μ en sous-sol.* Note (*) de Mme **Madeleine Avan**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'étude expérimentale des électrons de collision créés par les mésons μ dans des émulsions nucléaires coulées, exposées et développées sous terre aux trois niveaux (mine de fer des environs de Caen) : $h_0 = -100$ m d'eau; $h_1 = -300$ m d'eau, $h_2 = -580$ m d'eau met en évidence un durcissement du spectre intégral d'énergie lorsque la profondeur augmente.

Le spectre théorique des électrons de collision dépend de deux données fondamentales, l'une relative au processus d'émission des électrons de choc, l'autre relative au spectre des mésons μ responsables de l'émission.

1° Pour un méson μ d'énergie E, la section efficace différentielle $\Psi(E, W)\,dW$ de production d'électrons de collision dont l'énergie cinétique est comprise entre W et $W + dW$ s'écrit, d'après Bhabha, Massey et Corben :

$$(1)\qquad \Psi(E, W)\,dW = 2N\left(\frac{Z}{A}\right) r_0^2 \left(\frac{m_e c^2}{\beta^2}\right)\left\{1 - \beta^2\left(\frac{W}{W_{max}}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{W}{E}\right)^2\right\}\left(\frac{dW}{W^2}\right),$$

Z et A se rapportent à la substance traversée;
N, nombre d'Avogadro;
r_0, rayon classique de l'électron.

2° Pour une profondeur donnée, le spectre différentiel des mésons μ relativistes sous le sol est décrit par une loi de puissance en :

$$(2)\qquad N(E)\,dE = \frac{A}{(E + E_0)^\gamma}\,dE,$$

E_0 désigne la perte d'énergie due à la traversée de l'épaisseur rocheuse. L'exposant γ varie avec la profondeur. A est une constante de normalisation.

Le spectre différentiel $\varphi(W)\,dW$ des électrons de collision se déduit du produit des deux expressions (1) et (2), après intégration sur le spectre des mésons μ. (La limite inférieure d'intégration E_{min} correspond au choc de plein fouet.) On achève le calcul en intégrant par rapport à W, ce qui permet de définir la section efficace intégrale de production d'électrons de collision d'énergie supérieure à W, soit $\Phi(W)$.

J'ai déterminé la forme théorique de $\Phi(W)$ en adoptant pour exposant γ du spectre de mésons μ, celui qui correspond à une filiation exclusive π — μ dans l'atmosphère [3].

$\Phi(W)$ apparaît nettement comme un spectre de puissance en W^{-s+1} dans une bande d'énergie assez étendue. La corrélation (s, γ) est faible. Au début du spectre, soit pour des énergies inférieures à 0,1 BeV, s ne décroît que lentement lorsque la profondeur augmente, et ce domaine ne se prête guère à

une confrontation avec l'expérience. Par contre, le durcissement est beaucoup plus net théoriquement au-delà de 0,1 BeV, et donc susceptible d'être mis en valeur expérimentalement (*voir* tableau II).

Données expérimentales. — Après une exploration méthodique, par deux observateurs indépendants, des émulsions rassemblées en chambres verticales, j'ai effectué les mesures d'énergie en deux temps : *a.* mesure rapide de diffusion multiple coulombienne sur tous les électrons de collision enregistrés, et répartition des événements en deux classes :

$$W < 50\,\text{MeV}, \qquad W > 50\,\text{MeV};$$

b. mesure précise sur les électrons de la seconde classe afin de définir les énergies supérieures à 100 MeV. Je vérifie ensuite la corrélation (E, W, α) donnée par l'application des lois de conservation, afin d'écarter les événements qui ne représentent pas la création d'électrons de collision (étoiles $2p$ sans trajectoire d'évaporation) ([1]) et ([4]).

Enfin, trois tests servent à contrôler la régularité et l'efficacité de l'exploration, nécessaires à la définition de sections efficaces expérimentales et de spectres significatifs.

a. Les points d'émission des électrons de collision de $W > 100$ MeV sont uniformément répartis dans l'épaisseur des émulsions ([4]).

b. Les lois de distribution en $I_0 \cos^{n'}\theta$ de l'angle zénithal des mésons μ générateurs d'électrons de collision à chaque niveau, sont respectivement comparables aux lois de distribution de l'ensemble des mésons μ (notation n), soit

TABLEAU I ([3]).

	n'.	n.
h_0	$1,48 \pm 0,25$	$1,56 \pm 0,07$
h_1	$1,62 \pm 0,26$	$1,73 \pm 0,10$
h_2	$2,20 \pm 0,30$	$2,09 \pm 0,09$

c. Les mesures d'ionisation montrent que le degré d'humidité (45 %) et la constance de la température imposés au moment de l'exposition ont permis une conservation intégrale des images latentes pendant la durée de l'exposition. Il est donc légitime d'utiliser les données expérimentales ainsi rassemblées à la détermination des libres parcours moyens et des spectres d'énergie.

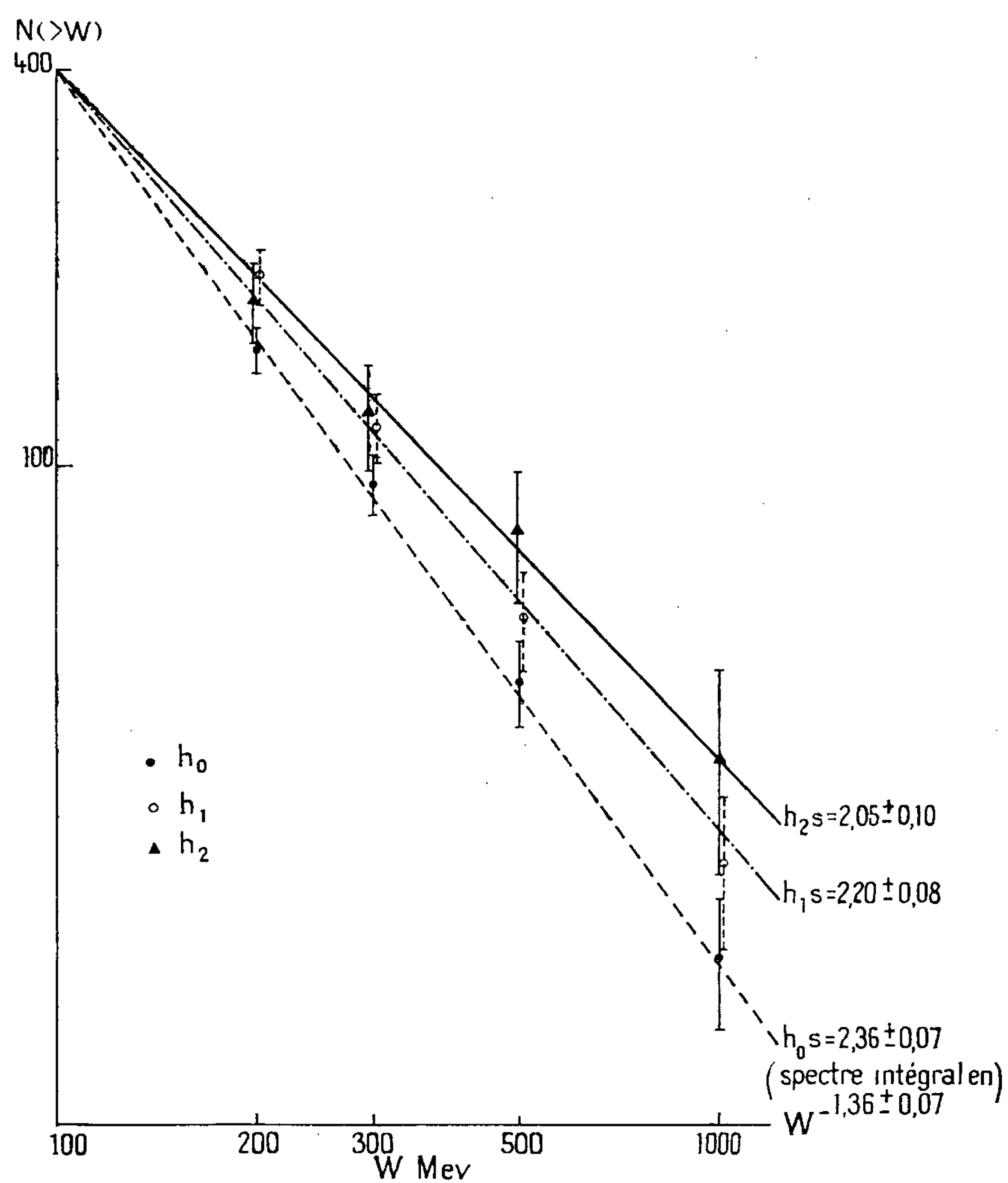
Le tableau II présente l'ensemble des résultats (exposants s, libres parcours de création λ en cm). L'exposant s du spectre différentiel d'énergie est calculé à partir de la méthode du maximum de vraisemblance

$$s = 1 + \frac{p}{\sum_{j=1}^{p} \operatorname{Log} y_j} \quad (^4);$$

p, nombre d'événements;

$$y_j = \frac{W_j}{W_m},$$

W_j, énergie de l'électron de collision j;
$W_m = 100$ MeV;
s décroît de h_0 à h_2. La figure 3 représente le spectre intégral des électrons de collision aux trois niveaux étudiés.



Spectre intégral d'énergie des électrons de collision (en W^{-s+1}), normalisation à $p = 400$.

Le durcissement très net du spectre, tout comme la loi de variation du libre parcours moyen expérimental, sont liés à l'augmentation de l'énergie moyenne des mésons μ.

TABLEAU II.

h (m. eau).	γ.	s théorique (0,1 à 10 BeV).	s expérimental.	p.	λ expérim. (cm). W > 100 MeV.	λ expérim. (cm). W > 1 000 MeV.
100	3	2,30	2,36 ± 0,07	400	435 ± 22	9 700 ± 2 300
300	3,4	2,18	2,20 ± 0,08	225	416 ± 28	6 700 ± 1 800
580	3,6	2,11	2,05 ± 0,10	100	312 ± 31	3 500 ± 1 200

La correspondance des valeurs théoriques et expérimentales justifie à la fois :

1° l'utilisation de la section efficace différentielle de Bhabha, Massey et Corben;

2° la forme adoptée pour le spectre des mésons μ.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) H. J. Bhabha, H. S. W. Massey et Corben, *Proc. Roy. Soc.*, **164** A, 1938, p. 257; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 35, 1939, p. 84; M. L. T. Kannangara et M. Zivkovic, *Phil. Mag.*, **44**, 1953, p. 1091.

(2) H. von Euler et W. Heisenberg, *Erg. der Ex. Natur.*, **17**, 1938, p. 1.

(3) L. Avan, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Caen, 1955; *Ann. Phys.*, Novembre, 1956.

(4) M. Avan, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Caen, 1956; *Ann. Phys.*, janvier, 1958.

PHYSICOCHIMIE. — *La structure du réseau vitreux et le liquide verrogène.*

Note de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Armand de Gramont.

L'évolution du réseau vitreux a été étudiée en fonction de la composition et de la température de la zone de dévitrification. L'influence sur les propriétés du verre, de la vitesse de refroidissement dans cette zone a été mise en évidence.

L'indice de réfraction n et la densité d des verres formés par le mélange SiO_2 avec les oxydes tels que Na_2O, varient avec les proportions de SiO_2.

Cette variation n'est pas régulière : les courbes de n et de d en fonction de la teneur de SiO_2 présentent des changements brusques de pente pour certaines teneurs caractéristiques de ce mélange (1).

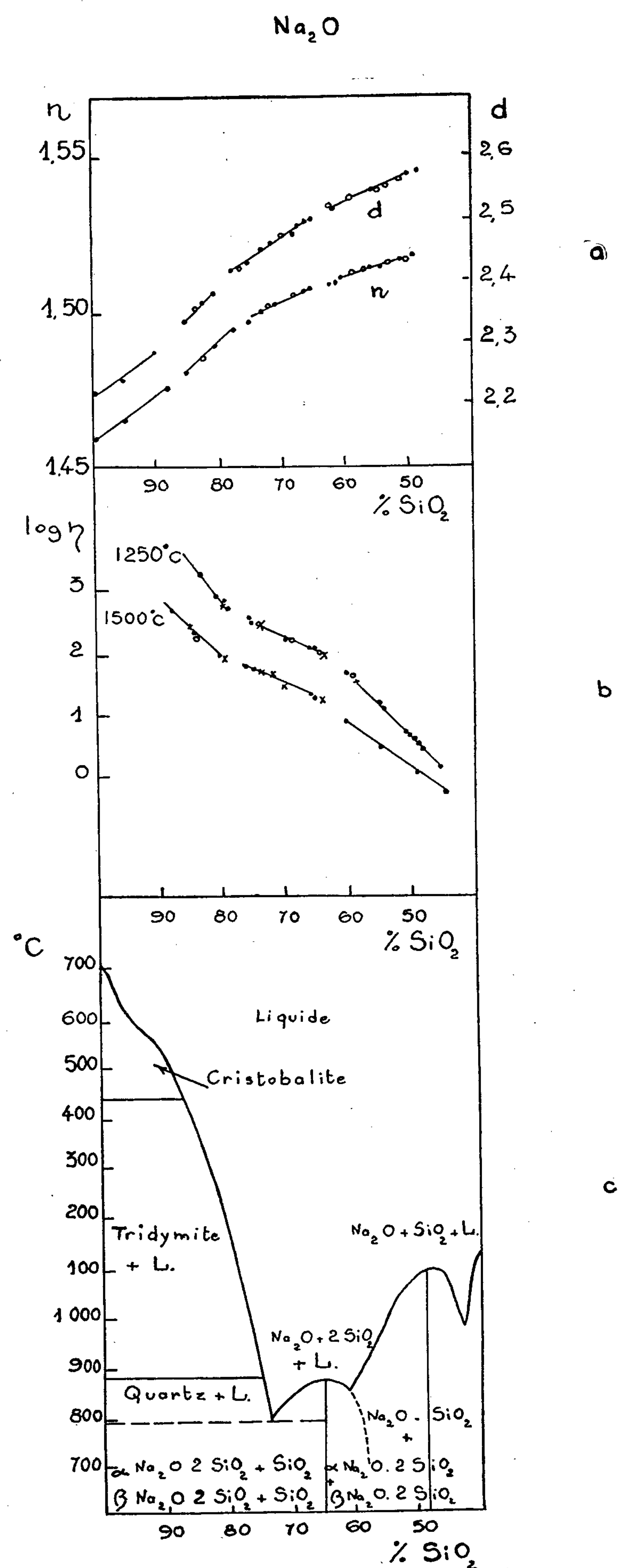
On retrouve d'ailleurs des irrégularités analogues pour les mêmes teneurs de SiO_2 en étudiant l'évolution de la viscosité des liquides de mêmes compositions.

Le diagramme de phase du mélange SiO_2-Na_2O indique que ces singularités se manifestent pour les compositions correspondantes au passage d'un système cristallin à un autre.

La figure 1 présente pour le mélange SiO_2-Na_2O, l'évolution de l'indice de réfraction, de la densité et de la viscosité en fonction de la composition ainsi que le diagramme de phase sur lequel on a indiqué les différents systèmes cristallins.

Les irrégularités observées se placent aux environs de 89, 76, 74 et 62 % de SiO_2 : elles correspondent respectivement au passage de la cristobalite à la tridymite, de la tridymite au quartz, du quartz au Na_2O-$2SiO_2$, et du Na_2O-$2SiO_2$ au Na_2O-SiO_2.

Il faut souligner que ces irrégularités se retrouvent aussi bien dans



a
b
c

Fig. 1. — SiO_2-Na_2O.

a. **Évolution de l'indice de réfraction et de la densité : ● mesures de G. W. Morey (²); o mesures de C. J. Peddle (³).**

b. **Évolution de la viscosité : ● mesures de G. Heidtkamp et K. Endell (⁴); o mesures de E. Preston (⁵); × mesures de J. O. M. Bockris (⁶),**

c. **Diagramme de phases (⁷).**

l'évolution de la viscosité mesurée à 1500° C dans le liquide que dans l'évolution de l'indice de réfraction et de la densité mesurées à la température ambiante dans le verre solide. L'explication de ces faits peut être la suivante : on sait que le liquide aux environs du point de fusion, sans présenter encore une irrégularité du réseau, possède déjà une structure proche de celle du cristal qu'il est destiné à former ([8]). Il la transmet au verre lors d'une « solidification » sans cristallisation qui rend les liaisons permanentes, et cette « hérédité de structure » entraîne les conséquences suivantes :

1° La similitude entre le réseau vitreux et celui du cristal qui aurait pu se former à partir du même liquide est plus grande que ne l'indique la théorie du réseau désordonné de Zachariasen ([9]);

2° Le mélange d'une composition donnée possède fréquemment plusieurs formes cristallines allotropiques (*fig.* 1 *c*). Dans ce cas, la structure du liquide sous-refroidi destiné à former le verre, dépend, entre autres facteurs, de la manière avec laquelle est franchie la zone de température dans laquelle la cristallisation est possible : cette structure peut s'apparenter à l'un ou l'autre du système cristallin.

Les caractères ainsi acquis par le liquide sous-refroidi se retrouvent à la température ambiante dans les propriétés du verre correspondant.

Il existe donc, à côté de la région de transformation, une seconde région de température importante pour la formation du réseau vitreux. Elle est située dans la zone de dévitrification et les propriétés du verre, à la température ambiante, dépendent de la rapidité avec laquelle est franchi ce domaine de température.

A titre de vérification on a préparé un mélange contenant 78 % de SiO_2 et 22 % de Na_2O. La fusion a été faite à 1400° C.

Le liquide obtenu a été divisé en trois parties, dont une a été coulée à partir de la température de la fusion; les deux autres ont été maintenues pendant 2 h et demie successivement à 850 et 700° C avant d'être coulées.

Les trois échantillons de verre ainsi obtenus ont des compositions identiques, mais leurs indices de réfraction mesurés à la température ambiante sont respectivement :

$$n_{1400°}=1,49186, \qquad n_{850°}=1,49310, \qquad n_{700°}=1,49348,$$

c'est-à-dire présentent une différence de $1,62.10^{-3}$ indiquant une variation de structure.

Les phénomènes similaires ont été observés dans les mélanges SiO_2-Li_2O, SiO_2-K_2O, SiO_2-CaO : les irrégularités de l'évolution de n, d et η, analogues à celles observées dans le mélange SiO_2-Na_2O, se présentent pour certaines teneurs caractéristiques de chaque mélange particulier.

(1) M. J. Huggins, *J. Opt. Soc. Amer.*, 30, 1940, p. 420; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 1955, p. 172.
(2) G. W. Morey et H. E. Mervin, *voir* G. W. Morey, *The properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation, 1939.
(3) C. J. Peddle, *J. Soc. Glass Technol.*, 4, 1920, p. 20; F. W. Glaze, J. C. Young et A. N. Finn, *Bur. Standards J. Research.*, 9, 1932, p. 799.
(4) G. Heidtkamp et K. Endell, *Glastech. Ber.*, 14, 1936, p. 89.
(5) E. Preston, *J. Soc. Glass Technol.*, 22, 1938, p. 45.
(6) J. O'M. Bockris, J. D. Mackensie et J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1734.
(7) F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 2641.
(8) J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, Mac Graw Hill Book Company, 1939, p. 256.
(9) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3841.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude conductimétrique de la précipitation des sels des métaux lourds par l'ion nitroprussiate.* Note (*) de MM. **Emmanuel Voyatzakis** et **Démétre Jannakoudakis**, présentée par M. Paul Pascal.

Britton (1) a étudié par conductométrie la précipitation d'un certain nombre de sels des métaux lourds. Il a signalé des erreurs s'élevant à 2-5 % pour les solutions des sels de cuivre, cadmium, cobalt et nickel; les sels d'argent seuls donnent des résultats concordants.

Plus tard, Dubsky et Krametz (2) ont analysé les précipités des sels des métaux ci-dessus et leur ont attribué des formules du type $[Fe(CN)_5NO]$ Me II, $n\ H_2O$, tous donnent des hydrates, sauf le sel d'argent qui n'est pas hydraté.

Un examen de la cause des erreurs signalées par Britton semble nécessaire.

A une solution de nitroprussiate de soude (Na_2Npr), de concentration 5.10^{-3} M, on additionne une solution de nitrate d'argent de concentration 5.10^{-2} M, on procède de même à diverses concentrations pour les autres sels métalliques. Pendant la précipitation, on remarque une adsorption notable d'ions nitroprussiate qui provoque les erreurs analytiques ci-dessus. En vue de diminuer l'effet de l'adsorption des ions on a employé des mélanges hydroalcooliques à 10-20 % d'alcool en volume, au lieu des solutions aqueuses. Les dosages effectués, soit directement, soit par retour donnent lieu à résultats satisfaisants.

Dans ces mesures on s'est servi d'un conductimètre Mullard, la température est stabilisée à 25° C à l'aide d'un thermostat.

La précipitation des sels d'argent et des sels mercureux donnent lieu à des résultats stœchiométriques, la précipitation des sels de cuivre, cadmium, cobalt, nickel et fer est effectuée d'une manière analogue dans les mélanges hydroalcooliques à 20 %.

Ions mercureux. Précipitation directe.

Solutions.	ml NO_3Hg 3.10⁻² M. Calculés.	Trouvés.
100 ml Na_2Npr 2,5 .10^{-3} M	16,67	16,2
90 » » + 10 ml alc.	15,00	14,7
80 » » + 20 »	13,33	13,3
100 » 1,25.10^{-3} M	8,33	8,1
90 » » + 10 ml alc.	7,50	7,4
80 » » + 20 »	6,66	6,7

Ions mercureux. Précipitation par retour.

Solutions.	ml Na_2Npr 3,75.10^{-2} M. Calculés.	Trouvés.
100 ml NO_3Hg 1,5 .10^{-2} M	20	20,8
90 » » + 10 ml alc.	18	18,4
80 » » + 20 »	16	16,0
100 ml NO_3Hg 7,5 .10^{-3} M	10	10,4
90 » » + 10 ml alc.	9	9,2
80 » » + 20 »	8	8,0

Ions cuivriques. Précipitation directe.

Solutions.	ml SO_4Cu 5.10^{-2} M. Calculés.	Trouvés.
100 ml Na_2Npr 10.10^{-3} M	20	21,6
90 » » + 10 ml alc.	18	18,8
80 » » + 20 »	16	16,0
100 » 5.10^{-3} M	10	10,5
90 » » + 10 ml alc.	9	9,3
80 » » + 20 »	8	8,0

Ions cuivriques. Précipitation par retour.

Solutions.	ml Na_2Pr 1.10^{-1} M. Calculés.	Trouvés.
100 ml SO_4Cu 2.10^{-2} M	20	18,8
90 » » + 10 ml alc.	18	17,1
80 » » + 20 »	16	16,0
100 ml SO_4Cu 1.10^{-2} M	10	9,3
90 » » + 10 ml alc.	9	8,6
80 » » + 20 »	8	8,0

En examinant les valeurs trouvées, on observe dans tous les cas étudiés (sauf dans celui du nitroprussiate de cuivre) qu'un volume moindre de solution est utilisé pour la précipitation que celui prévu théoriquement;

par contre, dans le cas du même sel un volume plus grand est nécessaire pour la précipitation par retour, ceci dans les solutions aqueuses et des solutions hydroalcooliques à 10 %. La concordance des résultats est satisfaisante pour les solutions hydroalcooliques à 20 % dans le cas où le dosage est conduit, soit directement, soit par retour.

L'adsorption provoque la diminution apparente de la concentration du nitroprussiate.

Dans les cas du sel du cuivre, ce sont les ions cuivriques qui sont les plus fortement adsorbés.

Deux cas caractéristiques sont donnés ci-dessus : celui de l'ion mercureux, cas où l'adsorption du nitroprussiate simule une diminution apparente de sa concentration et celui de l'ion cuivrique, qui est fortement adsorbé et donne lieu au phénomène inverse.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) BRITTON, *Conductometric Analysis*, London, 1934, p. 114.

(2) DUBSKY-KRAMETZ, *Publ. Fac. Sc. Univ. Mazaryk*, n° 233, 1936, p. 1-6.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la nature et de l'hydratation des alcools utilisés comme milieu pour la formation des acétates basiques de magnésium.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Irène Soleilhavoup**, présentée par M. Paul Pascal.

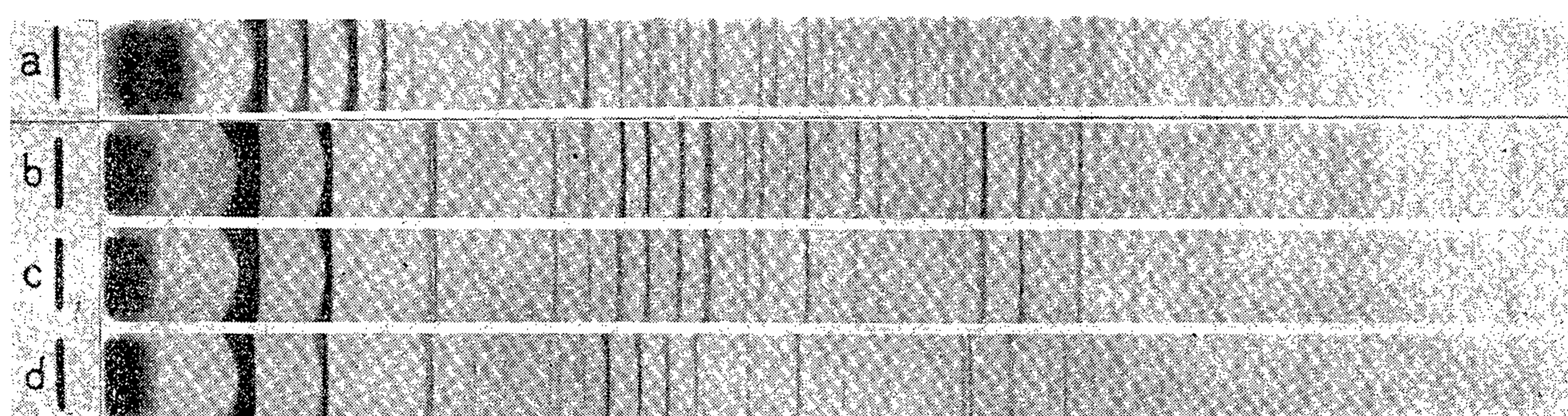
La méthode générale de préparation des sels organiques basiques de magnésium (1) qui consiste à faire réagir la magnésie sur les solutions alcooliques d'acides organiques portées à l'ébullition a été appliquée au cas des acétates, en utilisant les alcools méthylique, éthylique et isobutylique. Les quantités d'acide et de magnésie mises en œuvre déterminent en premier lieu la nature des espèces chimiques qui peuvent se former : sels neutres, basiques, hydroxyde. Toutefois, la nature de l'alcool et son degré d'hydratation interviennent.

Les acétates basiques apparaissent facilement, en faisant réagir 1 à 2 g de MgO sur 100 ml d'une solution alcoolique contenant 5 ml d'acide acétique pur et éventuellement 5 à 10 ml d'eau (2). Il y a pour les additions les plus faibles de magnésie, dissolution préalable avant précipitation. Celle-ci se fait en général au bout de quelques heures. La durée des essais a varié de 9 à 36 h.

En milieu méthylique, éthylique et isobutylique *anhydre*, l'acétate $4(CH_3COO)_2Mg, MgO, H_2O$ déjà décrit (3) se retrouve. Après lavage à l'alcool correspondant et dessiccation à 50 et 75°, le sel présente le dégré d'hydratation le plus élevé dans l'alcool isobutylique, soit environ 2 mol d'eau. Le diagramme de rayons X du composé, desséché on non (spectre *c*) est à peu près identique à celui (spectre *b*) déjà défini (3), à une très légère dilatation

près du réseau cristallin. L'accroissement des paramètres de la maille est plus faible que celui provoqué par la substitution du radical propionique au radical acétique réalisée dans le propionate antérieurement isolé ([1]) (spectre *d*), soit 0,46 Å pour *c*; 0,20 Å pour *a* et 0,015 pour *c*/*a*, les arêtes du propionate étant $c = 12,84$ et $a = 23,35$ Å.

Si l'on utilise des alcools *hydratés*, l'influence de leur nature se fait plus nettement sentir. Alors que dans les alcools méthylique et éthylique, la dilution ([4]) ne change le système que par l'apparition d'un hydroxyde de magnésium, de structure plus ou moins désordonnée, dans l'alcool isobutylique un nouveau sel basique apparaît, pour des teneurs en eau variant de 5 à 10 %.



a. $6(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $8H_2O$; *b.* $4(CH_3COO)_2Mg$, MgO, H_2O;
c. $4(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $2H_2O$; *d.* $4(CH_3CH_2COO)_2Mg$, MgO.

Ce sel est caractérisé par un diagramme de rayons X très riche en raies (spectre *a*). Les distances réticulaires et les intensités correspondantes, suivant les notations habituelles sont les suivantes :

10,7 FF; 10,3 FF; 8,62 F; 7,33 F; 7,19 FF; 6,57 F; 6,06 ff; 5,22 fff; 5,14 fff; 4,97 ff; 4,84 f; 4,66 fff; 4,57 fff; 4,52 f; 4,45 ff; 4,30 f; 4,23 fff; 4,08 m; 3,83 f; 3,75 fff; 3,72 fff; 3,66 f; 3,60 ff; 3,57 fff; 3,55 fff; 3,48 ff; 3,43 f; 3,35 ff; 3,31 fff; 3,29 f; 3,18 fff; 3,09 m; 3,04 fff; 2,96 m; 2,93 fff; 2,91 m; 2,85 f; 2,83 fff; 2,81 f; 2,73 ff; 2,67 ff; 2,66 fff; 2,62 fff; 2,60 ff; 2,58 fff; 2,56 fff; 2,55 f; 2,51 fff; 2,48 ff; 2,46 f; 2,44 ff; 2,43 ff; 2,41 ff; 2,37 ff; 2,35 ff; 2,33 ff; 2,30 fff; 2,28 ff; 2,27 ff; 2,25 fff; 2,23 fff; 2,22 f; 2,18 ff; 2,16 ff; 2,15 ff; 2,12 ff; 2,11 ff; 2,10 fff; 2,09 fff; 2,06 fff; 2,05 f; 2,02 ff; 2,01 ff; 1,99 fff; 1,97 ff; 1,95 fff; 1,93 ff; 1,92 ff; 1,91 fff; 1,89 fff; 1,88 fff; 1,87 m; 1,84 fff; 1,82 fff; 1,80 ff; 1,79 ff; 1,78 fff; 1,77 fff; 1,76 fff; 1,74 fff; 1,73 fff; 1,72 ff; 1,70 ff; 1,69 fff; 1,68 fff; 1,67 f; 1,65 ff; 1,64 fff; 1,63 ff; 1,61 ff; 1,60 fff; 1,59 fff; 1,57 ff; 1,54 fff; 1,53 fff; 1,52 fff; 1,51 ff; 1,50 ff; 1,49 fff; 1,47 fff; 1,46 fff; 1,45 ff; 1,43 fff; 1,42 fff; 1,40 fff; 1,39 fff; 1,38 ff; 1,37 fff; 1,36 ff; 1,33 fff; 1,30 ff; 1,25 fff.

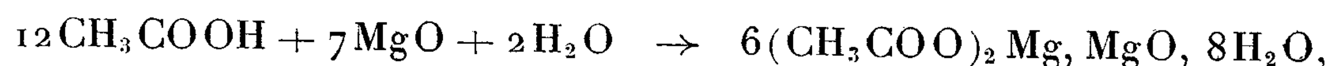
D'après P. M. de Wolff, le sel est orthorhombique, avec, en Å, $a = 22,5$, $b = 28,5$, $c = 14,6$, ce qui donne pour densité 1,47 si l'on admet 8 molécules par maille, en bon accord avec la densité réelle 1,46.

Pour 13 préparations présentant ce diagramme caractéristique, le rapport stœchiométrique de $(CH_3COO)_2$ à Mg se fixe à $0,857 \pm 0,005$ (moyenne

de 30 analyses), ce qui correspond exactement au rapport 6/7 et celui de H_2O à Mg à 1,16 ± 0,1 ; la formule du sel séché à l'air (spectre *a*) peut s'écrire : $6(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $8H_2O$ à 1 mol d'eau près ([5]).

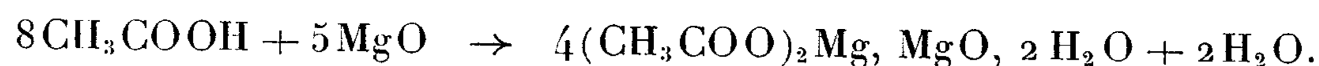
La décomposition thermogravimétrique à température ascendante montre qu'à 200° le sel devient anhydre et qu'un hydrate intermédiaire doit se former. Comme par ailleurs, la dessiccation à poids constant fournit, à 40 et 50°, des résidus dont les rapports stœchiométriques de l'eau au magnésium sont égaux à 0,83 ± 0,07, on peut supposer que cet hydrate intermédiaire est à 6 ± 0,5 H_2O. Le diagramme de rayons X reste celui de l'hydrate à 8 mol d'eau. Le sel anhydre est amorphe.

La réaction qui préside à la formation de l'hydrate à $8H_2O$ peut s'écrire :



$$12CH_3COOH + 7MgO + 2H_2O \rightarrow 6(CH_3COO)_2Mg, MgO, 8H_2O,$$

ce qui justifie la nécessité de le préparer à partir d'un alcool hydraté; au contraire, le sel plus basique peut prendre naissance en milieu anhydre :



$$8CH_3COOH + 5MgO \rightarrow 4(CH_3COO)_2Mg, MgO, 2H_2O + 2H_2O.$$

Si la teneur en eau de la solution isobutylique augmente, les précipités deviennent plus basiques, le sel $4(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $2H_2O$ réapparaît pour 13,3 ml d'eau puis l'hydroxyde pour 16,6 ml.

En présence du sel à $8H_2O$, les pourcentages en ions CH_3COO^- et Mg^{++} des solutions mères refroidies décroissent quand la dilution augmente; ils prennent respectivement les valeurs 0,028 et 0,008 pour une teneur en eau de 5 ml; 0,010 et 0,006 pour une teneur en eau de 10 ml, le pH variant de 5,6 à 5,8.

Si l'on augmente le titre initial en acide des solutions isobutyliques, le composé $6(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $8H_2O$ apparaît encore pour 10 ml d'acide, 5 ml d'eau, par addition de 2 g de MgO (solubilités des ions : 0,06 et 0,025, pH 4,9) et avec prise en masse pour 25 ml d'acide, 25 ml d'eau, par addition de 8 g de magnésie. Pour ces proportions, après 36 h d'ébullition, le sel reste mélangé à de faibles quantités d'acétate neutre.

Les différences de comportement des solutions méthylique, éthylique, isobutylique à 5 % d'eau ne sont pas dues à celles de leur point d'ébullition (68,78 et 96°). A température constante, dans un autoclave, le composé à 8 mol d'eau se retrouve à 78° dans l'alcool isobutylique, et le sel plus basique à 96° dans les solutions méthylique et éthylique.

La formation des acétates basiques de magnésium est donc influencée par la nature et le degré d'hydratation des solutions alcooliques d'acide acétique sur lesquelles réagit la magnésie. L'alcool isobutylique dans lequel l'eau est le moins soluble favorise la formation des sels les plus hydratés, l'acétate $4(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $2H_2O$ trouve son degré d'hydratation maximum, et le sel moins basique, riche en eau $6(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $8H_2O$ apparaît.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 614.

(2) Les essais ont été effectués en réalité sur 300 ml de solution dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant.

(3) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1421.

(4) 10 et 20 ml d'eau pour 100 ml d'alcool méthylique et d'alcool éthylique respectivement.

(5) Il y a eu lieu de s'assurer qu'il s'agissait bien d'un hydrate, l'eau ayant été dosée par différence, après détermination du magnésium sous forme de pyrophosphate et de l'alcalinité par titrage en retour après addition d'acide sulfurique titré et dilué, en présence de phénol phtaléine. Une vérification microanalytique, effectuée par le laboratoire municipal a donné C = 27,5 % et H = 5,4 % en assez bon accord avec les valeurs théoriques 27,7 et 5,05. Si l'on supposait la formule $6(CH_3COO)_2Mg$, MgO, $2(CH_3)_2CHCH_2OH$, les valeurs théoriques seraient 36,8 et 5,4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la résistance électrique du système cérium-hydrogène*. Note de M. **Joseph-N. Daou**, présentée par M. Paul Pascal.

A la suite d'une étude préliminaire sur la conductibilité électrique du système cérium-hydrogène (1), il est apparu qu'il y avait lieu de pallier, par une amélioration du contact électrique entre les grains de limaille, l'effondrement de l'édifice cristallin qui accompagne, dans certaines conditions, le changement de texture du solide (2).

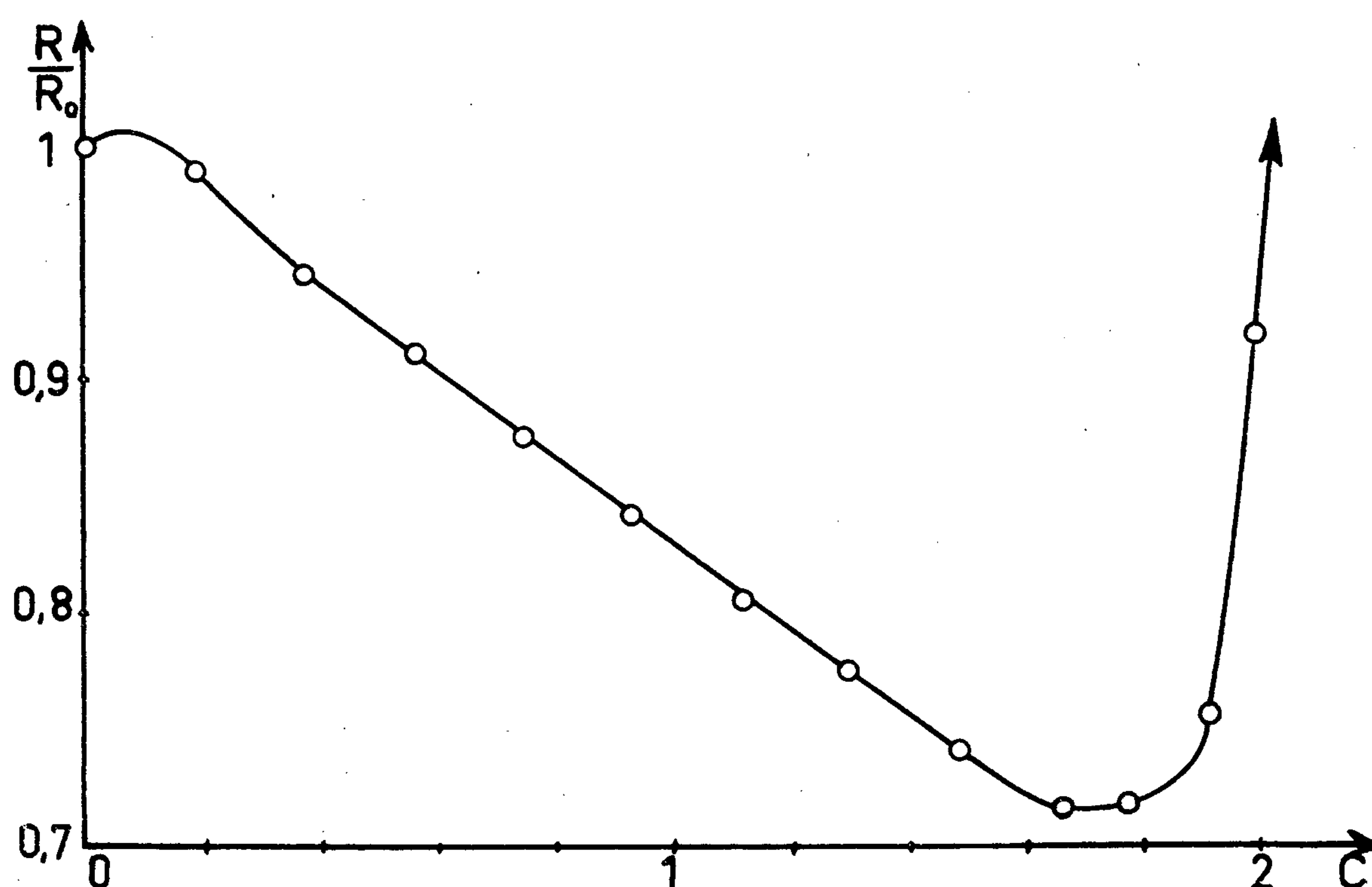
Il est cependant possible, dans certaines conditions, d'éviter cet effondrement, ce qui rend possible, en particulier, l'étude de la résistance électrique sur des fils ou sur des lames de métal. Le phénomène de caractère superficiel, prépondérant avec le métal en poudre, devient ici négligeable. Il faut souligner cependant que les échantillons en cours d'hydruration présentent parfois localement des zones de désagrégation, dont l'origine est liée à l'état de contrainte du métal, résultant des manipulations subies au cours de sa préparation.

Le recuit diminue la valeur de la résistance électrique du métal, de 10 % environ, ce qui peut s'expliquer par l'élimination de défauts résultant de l'écrouissage. Comme cette diminution de la résistance s'observe essentiellement au voisinage de 150° C, il y a lieu de penser qu'il s'agit surtout de défauts ponctuels.

Le cérium utilisé pour ces expériences a la même origine (Société des Terres Rares) que le métal utilisé dans les expériences antérieures. L'hydruration est faite à 500° C par addition successive de faibles quantités d'hydrogène, le métal ayant été maintenu sous vide poussé à des températures voisines de 500° C pendant 48 h au minimum. Chaque addition d'hydrogène entraîne une variation de la composition de 0,2 at. H/at. Ce environ. Les mesures de résistance ont été faites à la même température et pour-

suivies à chaque fois jusqu'à ce que la résistance ait atteint une valeur constante; les observations relatives aux pressions correspondantes montrent que l'équilibre ([3]) s'établit avant que cette constance soit observée.

La durée de chaque absorption, sauf en ce qui concerne la première addition, ne dépasse pas 5 mn, tant que la composition se situe en deçà de $CeH_{1,5}$. A partir de 1,8 at. H/at. Ce, l'équilibre est très long à atteindre surtout en ce qui concerne la résistance électrique.



Les variations du rapport R/R_0 pour une série de mesures sont données par la courbe du graphique. Elles consistent en une diminution très sensible de la résistance électrique, atteignant 30 % environ pour des compositions se rapprochant de CeH_2 ($CeH_{1,8}$), puis par une remontée rapide suivie, à partir de CeH_2, par une brusque augmentation de la résistance. Dans le domaine compris entre $CeH_{0,2}$ et $CeH_{1,7}$, la variation de R/R_0 est linéaire.

La partie curviligne de la courbe pour les très faibles concentrations n'est pas la même pour tous les échantillons étudiés dans les conditions précédentes; elle correspond à la présence des différents défauts qui subsistent après le recuit, et aussi à l'état superficiel de la lame qui peut comporter, en outre, des traces d'oxyde dont l'importance varie nécessairement suivant l'échantillon; la durée de la première addition varie de quelque 10 mn à plus de 1 h. Pour tous les échantillons, la partie rectiligne est la même et pour les compositions supérieures l'allure des courbes est analogue.

Le couplage d'échange de la bande 4 f avec la bande de conduction ([4]) peut intervenir dans le cas de diminution de la résistance, dans ce sens que la dilatation de la maille peut provoquer un changement de couplage; d'autre part, il y a lieu de tenir compte de la présence de l'hydrogène, qui peut en particulier modifier la densité électronique dans la bande de conductibilité, ainsi que l'ont considéré Holley, Mulford, Ellinger, Kœhler et Zachariasen ([5]) en invoquant le caractère métallique des hydrures du type CeH_2.

Lorsque l'échantillon hydruré subit des traitements thermiques, une anomalie de résistivité apparaît au voisinage de CeH; en effet, ayant procédé, à partir de 500° C, et une fois l'équilibre atteint, à un refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante, J'ai constaté à différentes températures, que la diminution de la résistance est d'autant plus importante que la température de mesure est plus faible. A la température ambiante cette diminution atteint presque le double de sa valeur à 500° C; d'autre part, la partie rectiligne de la courbe f (R/R_0, C) change de pente au voisinage de CeH de sorte que la diminution de la résistance s'atténue tout en conservant son caractère linéaire jusqu'à $CeH_{1,6}$ environ.

([1]) J. Daou et R. Viallard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2050.
([2]) K. Dialer et W. Rothe, *Die Natur.*, 42, 1955, p 44.
([3]) R. N. R. Mulford et C. E. Holley Jr., *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.
([4]) J. Friedel, *J. Phys. Rad.*, 9, 1958, p. 573.
([5]) C. E. Holley Jr., R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cristallographique du système cérium-hydrogène.* Note de M. **Claude Ayphassorho**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai signalé l'existence, sous certaines conditions, d'une transformation structurale de l'hydrure de cérium, au voisinage de la composition CeH_2.

En accord avec des travaux antérieurs ([2]), ([3]) j'avais observé l'équilibre d'une phase solide hydrure et d'une phase solide métal-hydrogène dont les structures étaient *c-f-c* ([4]) et les paramètres respectifs $a = 5{,}590$ Å et $a = 5{,}182$ Å. Le domaine d'équilibre s'étendait jusqu'à une composition voisine de CeH_2.

Pour plus de clarté j'appellerai α la phase métal-hydrogène et β la phase hydrure de composition voisine de CeH_2 et de paramètre cristallin $a = 5{,}590$ Å.

Une augmentation de la concentration en hydrogène amène la phase β à un paramètre cristallin $a = 5{,}538 \pm 0{,}003$ Å pour une composition $CeH_{2,4}$.

De plus, une étude neutronique [2] a montré que pour la variété β à la composition CeH_2, l'hydrogène est uniquement localisé dans les sites tétraédriques du réseau *c-f-c* de l'hydrure.

Cependant en utilisant un mode opératoire différent j'ai observé au voisinage de la composition CeH_2 la formation d'une structure *c-f-c* de paramètre $a = 5{,}645$ Å. Saturée d'hydrogène cette variété présente une maille *c-f-c* de paramètre $a = 5{,}612$ Å.

Dans la suite j'appellerai cette variété γ.

Afin d'interpréter la formation de nouvelles structures à la limite du domaine de variance nulle, j'ai pensé à l'existence d'une répartition différente de l'hydrogène à partir de la phase β. Dans cette dernière phase, seuls les sites tétraédriques du réseau sont occupés et la répartition envisagée redistribuerait l'hydrogène suivant les deux sortes de sites octaédriques et tétraédriques. Ainsi, compte tenu du fait que l'hydrogène est différemment lié selon qu'il occupe une position tétraédrique ou octaédrique, on peut concevoir l'existence de différentes variétés d'hydrure correspondant à des répartitions différentes de l'hydrogène entre les deux sortes de sites possibles : la prédominance de l'occupation des sites tétraédriques par l'hydrogène fournirait la variété β, alors que la variété γ résulterait d'un remplissage partiel des deux sortes de sites accessibles.

La prédominance de l'occupation des sites octaédriques par l'hydrogène permettait d'envisager une troisième variété où évidemment la liaison de type octaédrique serait prédominante. C'est l'observation de cette troisième phase (que j'appellerai δ) qui fait l'objet de la présente Note. Elle aurait une structure *c-f-c* de maille $a = 5{,}04 \pm 0{,}01$ Å et correspondrait à la concentration $CeH_{0,7\pm 0,2}$.

J'ai obtenu cette nouvelle variété en me proposant d'atteindre l'hydrure de composition CeH_2 non plus par hydruration progressive à partir du métal mais par désorption d'échantillons préalablement saturés d'hydrogène. Les expériences ont été effectuées à 300° C. Le métal utilisé présente à 300° C une maille *c-f-c* de paramètre $a = 5{,}170 \pm 0{,}003$ Å. Ce cérium de très haute pureté a été préparé au Laboratoire des Terres rares du C.N.R.S. Un échantillon hydruré brutalement jusqu'à la composition $CeH_{2,4}$ présente une maille *c-f-c* de paramètre $a = 5{,}538 \pm 0{,}003$ Å ; une diminution progressive de la concentration en hydrogène amène une croissance continue du paramètre cristallin jusqu'à la valeur $a = 5{,}590 \pm 0{,}003$ Å pour une concentration voisine de CeH_2. Au voisinage de la composition CeH_2, un chauffage à 500° C a été nécessaire pour obtenir une désorption même lente de l'hydrogène. Dans toutes les expériences l'échantillon était alors préalablement maintenu durant 500 h à 300° C afin de laisser l'équilibre s'établir. Au cours d'une telle opération, j'ai observé une brusque désorption de l'hydrogène amenant l'hydrure de la composition CeH_2

à la composition $CeH_{0,7}$ et la maille *c-f-c* de paramètre $a = 5,590$ Å à la maille *c-f-c* de paramètre $a = 5,04 \pm 0,01$ Å; les raies de cette dernière structure étant d'ailleurs larges.

D'autres séries d'expériences effectuées dans les mêmes conditions ont conduit à des concentrations globales en hydrogène légèrement supérieures; l'étude radiocristallographique m'a alors montré, outre les raies correspondant à la variété δ légèrement dilatée, la présence des premières raies, soit de la variété β, soit de la variété γ.

Ces résultats sembleraient confirmer l'hypothèse avancée dans ma Note précédente. En effet, l'existence de l'hydrure de composition $CeH_{0,7}$ serait due à la forte prédominance de l'hydrogène dans les sites octaédriques, donc du mode de liaison correspondant. Ce point de vue serait justifié, d'une part, grâce au fait qu'il y a un site octaédrique par atome de métal, d'autre part par l'effet de contraction de la maille cristalline, conforme à l'effet observé par C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. Hellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen [2] pour le remplissage des sites octaédriques, dans un autre domaine de concentration.

Je pense qu'il y a lieu de rapprocher la forte contraction de la phase δ par rapport au cérium métal, avec l'augmentation de densité des hydrures alcalins par rapport aux métaux correspondants.

L'hydrure de sodium [3] présente en effet une structure *c-f-c* du type ClNa où l'hydrogène occupe les sites octaédriques du réseau *c-f-c* formé par les atomes de sodium, et ce parallélisme justifierait le rôle prédominant attribué aux sites octaédriques dans la phase δ.

(1) C. Ayphassorho, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1766.

(2) C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. Hellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.

(3) C. G. Schull, E. O. Wollan, G. A. Morton et W. L. Davidson, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 842.

(4) Cubique à faces centrées.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre hertzien d'orientation de l'isopropyl-2 pentanol-1*. Note (*) de M. **Robert Wemelle**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les différents domaines de dispersion de l'isopropyl-2 pentanol-1 (à l'état liquide) sont examinés à des températures comprises entre —65 et +45°C dans la bande de fréquences 100 Hz-10 000 MHz.

Deux précédentes Notes (1) ont présenté les caractéristiques diélectriques de deux isomères de l'octanol : l'éthyl-2 hexanol-1 et le méthyl-3 isopropyl-2

butanol-1. Nous présentons ici les résultats obtenus avec l'isopropyl-2 pentanol-1, dont la chaîne hydrocarbonée est de structure intermédiaire entre celles des isomères précités.

L'échantillon examiné a été préparé par aldolisation mixte entre le propanal et l'isopentanal, crotonisation de l'aldol, hydrogénation de l'aldéhyde insaturé obtenu et purification de l'alcool résultant.

L'étude a été faite entre 100 Hz et 10 000 MHz dans un intervalle de températures compris entre —65 et +45°C.

L'analyse des résultats a été effectuée, suivant les cas, soit par les représentations $\varepsilon' = \varphi(f\varepsilon'')$ et $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f)$ proposées par Cole ([2]), soit par le diagramme circulaire $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ de Cole et Cole ([3]).

On observe un *premier domaine de dispersion* pour lequel les deux premières relations sont linéaires et correspondant, par conséquent, à un phénomène *à temps de relaxation unique*.

La variation, en fonction de la température, des paramètres caractérisant ce domaine apparaît dans le tableau I

TABLEAU I.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,1}$.	$f_{c,1}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,1}$.
+45	6,88	340	3,10
+25	8,50	102	3,10
0	10,71	18	3,10
—25	13,22	2,1	3,10
—45	15,34	0,295	3,27
—65	17,36	0,0245	3,75

En retranchant des valeurs expérimentales les valeurs calculées à partir des données de ce tableau, on obtient les valeurs de ε' et ε'' correspondant à *un second domaine de dispersion*; ces valeurs ne satisfont plus à des représentations linéaires et la construction des diagrammes circulaires de Cole et Cole permet alors de déterminer l'importance de la distribution du temps de relaxation.

Le tableau II indique les valeurs de $\varepsilon'_{0,2}$, $f_{c,2}$, $\varepsilon'_{\infty,2}$ et α (caractérisant la distribution des temps de relaxation).

TABLEAU II.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,2}$.	$f_{c,2}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,2}$.	α.
+45	3,10	6 000	2,33	0,22
+25	3,10	1 985	2,34	0,22
0	3,10	511	2,34	0,225
—25	3,10	75,3	2,37	0,23
—45	3,27	13,8	2,47	0,24
—65	3,75	1,6	2,60	0,26

Un troisième domaine apparaît, pour les températures inférieures à 0°C,

en soustrayant des valeurs expérimentales les contributions des domaines précédents.

L'étendue de ce domaine est faible et la *distribution des temps de relaxation* y est *légèrement supérieure* à celle du second domaine.

TABLEAU III.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,3}$.	f_{c3} (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,3}$.	α.
—25	2,37	5600	2,20	0,27
—45	2,47	1940	2,20	0,30
—65	2,62	500	2,22	0,33

La représentation de Log f_c en fonction de 1/T permet, selon les conceptions d'Eyring ([4]), d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E du processus de relaxation pour chaque domaine de dispersion :

E_1	11,37 Kcal/mole
E_2	9,78 »
E_3	6,17 »

Compte tenu des renseignements fournis par la littérature au sujet de l'octanol normal ([5]), ([6]), ([7]), ([8]), nous possédons ainsi les caractéristiques diélectriques de quatre alcools primaires en C_8 dont la structure va de la chaîne linéaire (octanol normal) à la chaîne ramifiée symétrique par rapport au groupe fonctionnel qui, d'après l'examen de modèles moléculaires spatiaux, semble être la seule forme possible du méthyl-3 isopropyl-2 butanol-1.

Nous pourrons, dans une publication ultérieure, présenter une comparaison des spectres hertziens de ces isomères en fonction de leurs différences de structure.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

([1]) R. WEMELLE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 775; 246, 1958, p. 3232.
([2]) R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.
([3]) K. S. COLE et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
([4]) GLASSTONE-EYRING, *Theorie of rate process* (Mc Graw Hill, 1941, p. 547).
([5]) C. BROT, Thèse Doctorat, Paris, 1956.
([6]) Mme DALBERT, Thèse Doctorat, Paris, 1952.
([7]) A. LEBRUN, Thèse Doctorat, Lille, 1953.
([8]) BRUMA, Thèse Doctorat Paris, 1952.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de traceurs radioactifs dans la détermination du taux d'hydratation de la cellulose native par la méthode des restes.* Note (*) de M. **BERTRAND BLOCH**, présentée M. Jacques Tréfouël.

L'emploi de traceurs radioactifs rend la pratique de la méthode des restes beaucoup plus rapide, mais a donné, pour le taux d'hydratation de la cellulose native, un résultat différent de ceux obtenus antérieurement : $C_6H_{10}O_5$, $2H_2O$ au lieu de $(C_6H_{10}O_5)_2$, H_2O. La modification des conditions expérimentales d'hydratation est vraisemblablement la cause de cette divergence.

Les combinaisons d'addition de divers réactifs sur les hauts polymères peuvent être étudiées à l'aide d'une méthode analogue à celle, dite des restes, de Schreinemakers [1]. Champetier [2], le premier, l'a appliquée à l'étude des hydrates de cellulose et des alcali-celluloses.

Son principe consiste à introduire un troisième corps dans le système polymère-réactif. Ce corps doit être soluble dans le réactif et complètement inerte vis-à-vis du polymère. Son dosage permet de suivre la fraction de réactif non fixé par le polymère, au cours de l'expulsion de la solution par essorage du solide gonflé.

Cette méthode permet d'atteindre par extrapolation la composition d'éventuelles combinaisons d'addition, mais nécessite un grand nombre de dosages, si les analyses sont faites par les méthodes chimiques classiques.

Nous avons pensé rendre son utilisation beaucoup plus rapide au moyen d'un traceur radioactif, apparaissant tout indiqué pour jouer le rôle de corps-témoin destiné à marquer la phase liquide.

L'appareillage a été étudié pour tenir compte des nécessités de mesure dans le domaine de la radioactivité. Il s'agit d'une petite presse à essorer pouvant s'introduire sous la fenêtre d'un compteur-cloche et permettant d'obtenir rapidement une lecture directe de la radioactivité de l'ensemble polymère-solution. L'essorage peut ainsi être réalisé progressivement sur une quantité déterminée de polymère gonflé, tandis que la concentration du corps témoin est donnée par la radioactivité de l'ensemble, en fonction du degré d'essorage. Ce dernier est facilement repéré par la variation de poids de l'ensemble. Les points figuratifs sont obtenus en portant sur un diagramme l'activité mesurée, en fonction de la concentration relative du réactif par rapport au polymère.

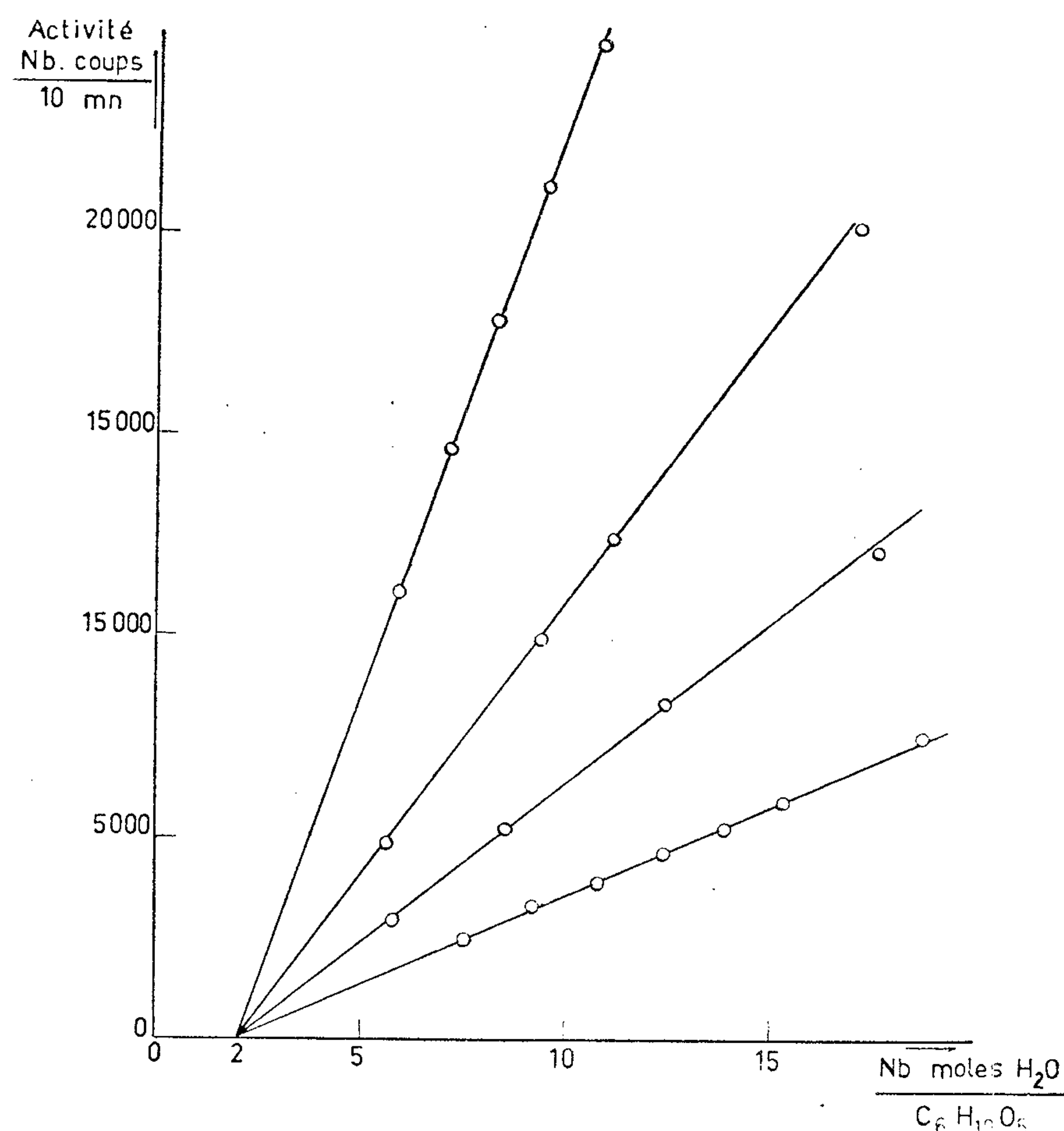
En outre, l'utilisation de quantités minimes de corps-témoin, permise par cette méthode est, *a priori*, une condition vraisemblablement plus favorable à l'étude des phénomènes d'addition sur le polymère, que celles nécessitant de fortes concentrations indispensables aux mesures chimiques classiques.

Choix du corps radioactif. — Il est nettement plus commode d'utiliser un émetteur γ pour éviter le phénomène d'auto-absorption des rayons β dans l'échantillon.

L'emploi de l'iode 131 sous forme d'iodure de sodium n'a pas donné de bons résultats, les essais ayant indiqué une fixation du traceur par la cellulose.

Le choix du corps radioactif s'est finalement porté sur le cobalt 60 sous forme d'anion cobalticyanure $Co(CN)_6^{---}$ préparé par simple action d'une solution aqueuse de cyanure de potassium sur une solution aqueuse de chlorure de cobalt (activité : 25 mC/mg de cobalt élémentaire).

Appareil. — Il est constitué par un cylindre creux en « Plexiglass » contenant la cellulose imbibée de solution, fermé à une extrémité par un piston perforé sur lequel vient s'appliquer une vis permettant un essorage progressif de l'échantillon, et, à l'autre extrémité, par une fenêtre de « Plexiglass ». C'est à travers cette dernière que le rayonnement γ est mesuré.



Mode opératoire. — Environ 0,5 g de cellulose native (linters de coton) sont mis pendant 20 h en présence de 25 ml de solution aqueuse de cobalticyanure à une concentration déterminée (de telles solutions contiennent en moyenne de 0,1 à 1 g de sels par litre). La cellulose est ensuite introduite dans l'appareil, dont le poids à vide et la radioactivité résiduelle sont connus. Après élimination d'une certaine quantité de solution par enfoncement progressif du piston, l'appareil est pesé, et l'activité mesurée. Cette opération est renouvelée un certain nombre de fois, après quoi, la cellulose extraite de l'appareil est séchée à l'étuve à 105°, puis sous vide en présence d'anhydride phosphorique, et pesée.

Les activités, diminuées de l'activité résiduelle de l'appareil, sont portées en fonction du nombre de molécules d'eau par motif cello-glucane $C_6H_{10}O_5$. Le poids de sel minéral contenu dans la solution est négligeable dans le calcul des quantités d'eau présentes à chaque degré d'essorage.

Résultats. — Les points concernant une solution à concentration donnée

en cobalticyanure sont alignés. Les droites obtenues ainsi pour diverses concentrations convergent sur l'axe des quantités d'eau, en un point correspondant approximativement à 2 mol d'eau par motif celloglucane (*figure*).

Ce résultat ne concorde pas avec ceux obtenus par Champetier ([2]) et Tankard ([3]), selon lesquels la cellulose native ne fixerait que 1 mol d'eau par motif cellobiose $(C_6H_{10}O_5)_2$.

Il faut peut-être attribuer la responsabilité de cette divergence aux fortes concentrations de thiosulfate de sodium, de pyridine ou d'acide formique utilisées par ces auteurs, eu égard aux quantités quasi négligeables de traceur radioactif utilisées ici.

(*) Séance du 27 octobre 1958.
([1]) Schreinemakers, *Z. Chem. Phys.*, 11, 1893, p. 81.
([2]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
([3]) J. Tankard, *J. Text. Inst.*, 28, 1937, p. 263.

ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation du fer à partir du mélange en fusion. Eutectique* $ClK—ClLi + Cl_2Fe4H_2O$. Note (*) de M. **Saül Zulkiewicz**, transmise par M. Eugène Darmois.

Le fer de haute pureté avait déjà été préparé par M. Clasing, F. Sauerwald, par électrolyse ignée du mélange eutectique $ClNa—Cl_3Fe$ à la température 110° C.

Ce mélange avait subi un certain nombre de traitements préliminaires pour assurer la stabilité thermique du Cl_3Fe anhydre.

L'électrolyse se faisait dans un récipient en forme de H.

On peut préparer des métaux à partir de sels hydratés. Nous avons préparé le fer par électrolyse du mélange, eutectique $ClLi—ClK + Cl_2Fe4H_2O$ (notre produit contenait au départ un certain pourcentage de Fe^{+++}).

Une déshydratation préalable du sel a lieu dans un intervalle de température 150-225° C, mais cette déshydratation est alors loin d'être totale. La présence ultérieure d'eau est confirmée par la formation d'une acétylure pendant l'électrolyse.

La stabilité du Cl_2Fe dépend de la quantité de ce sel contenu dans le mélange. Si l'on dépasse un certain pourcentage le Cl_2Fe se sublime et se décompose.

La décomposition provient probablement de la présence de Cl_3Fe formé par action du Cl_2 sur Cl_2Fe.

En respectant un intervalle de concentration et de température bien déterminé la déshydratation a lieu et le mélange fond. Il reste ensuite parfaitement liquide à basse température.

Cette déshydratation a lieu à l'air libre et l'on ne constate aucune formation de Fe_2O_3.

Le récipient dans lequel nous opérons est un tube en pyrex. Au fond

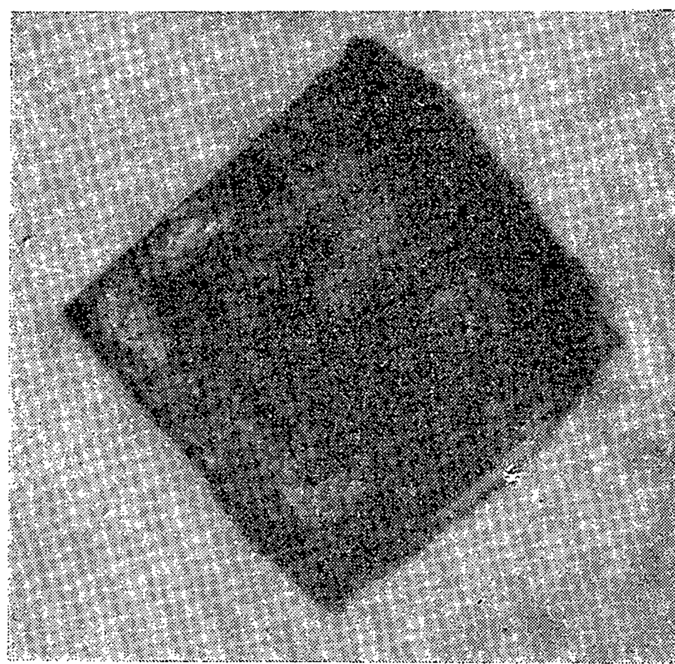


Fig. 1.

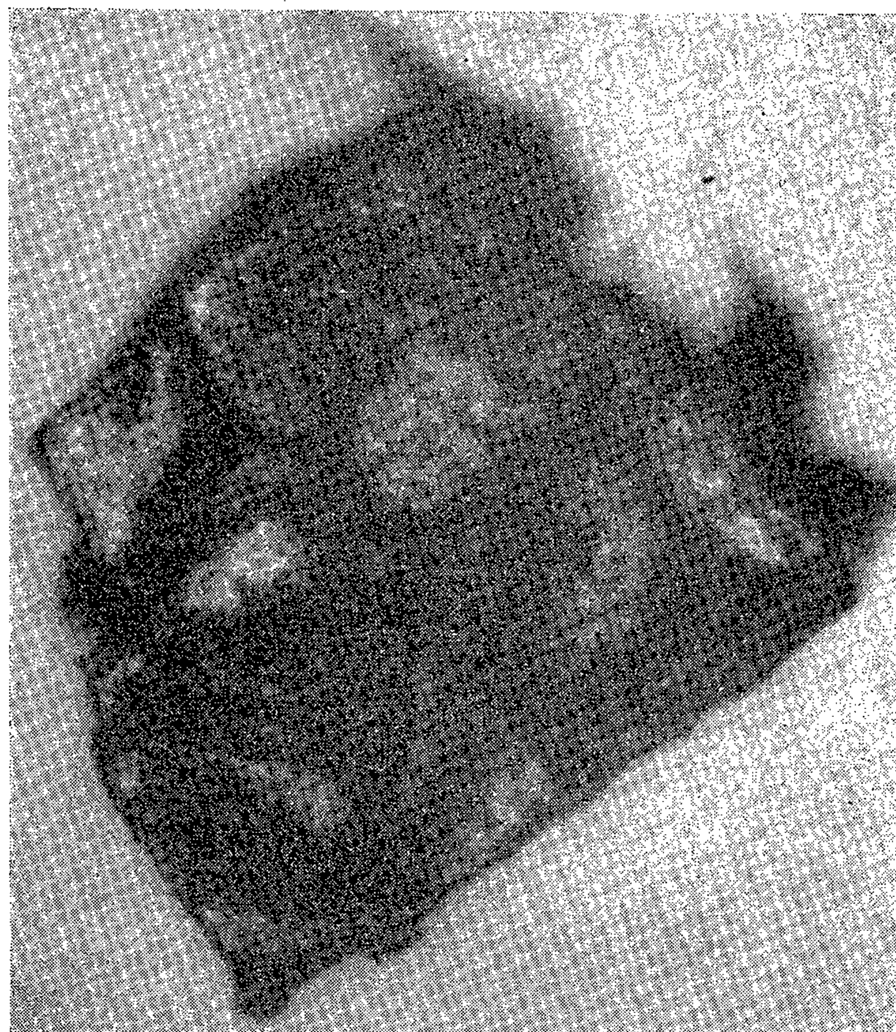


Fig. 2.

est placé une cathode en acier, dans la partie moyenne se trouve l'anode en graphite. Le système forme une pile de différence de potentiel $V = 1{,}6892$ V indépendante de la quantité de sel de fer contenue dans le mélange.

Le rendement par rapport au courant dépend de la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes.

Nous sommes arrivés à déterminer un intervalle de densité de courant où a lieu sur la cathode un dépôt de fer en forme de densités, contenant des monocristaux cubiques très réguliers de 2 mm de l'arête, d'autre part un intervalle où a lieu un dépôt de monocristaux de plus petites dimensions tous identiques.

La cathode ne subit pas d'action corrosive de la part du bain électrolytique. Le fer obtenu par cette voie est pur à 99,997 %.

Cette analyse a été faite par voie chimique gravimétriquement et par dosage au moyen d'une solution du MnO_4K titrée.

Le Ni et le CO s'obtiennent dans des conditions analogues.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) Z. *Electrochem. angew. phys. chem. Dtsch.*, n° 5, 1950-1954, p. 358-361.

CRISTALLOCHIMIE. — *Précipitation de la giobertite et de la dolomie à partir des solutions de chlorures de magnésium et de calcium.* Note (*) de M. **Guy Baron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré comment une solution de bicarbonate de magnésium pouvait conduire à la synthèse de la giobertite.

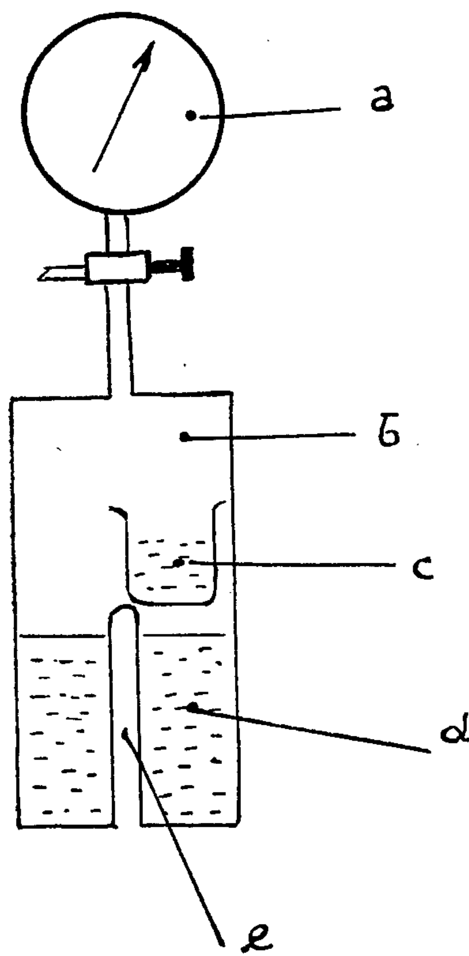


Fig. 1. — Schéma de l'expérience.
a. manomètre; *b.* atmosphère de CO_2 et H_2O; *c.* solution de CO_3Na_2; *d.* solution de Cl_2Mg; *e.* puits thermométrique.

Les transformations suivantes, observées lorsque la température s'élève,

Solution $(CO_3H)_2Mg$ → Nesquéhonite
↓
Hydromagnésite ↗ Giobertite (à forte pression de CO_2)
↘ Brucite (à faible pression de CO_2)

permettent d'établir un diagramme de solubilité dont l'allure générale a été publiée par ailleurs ([2]).

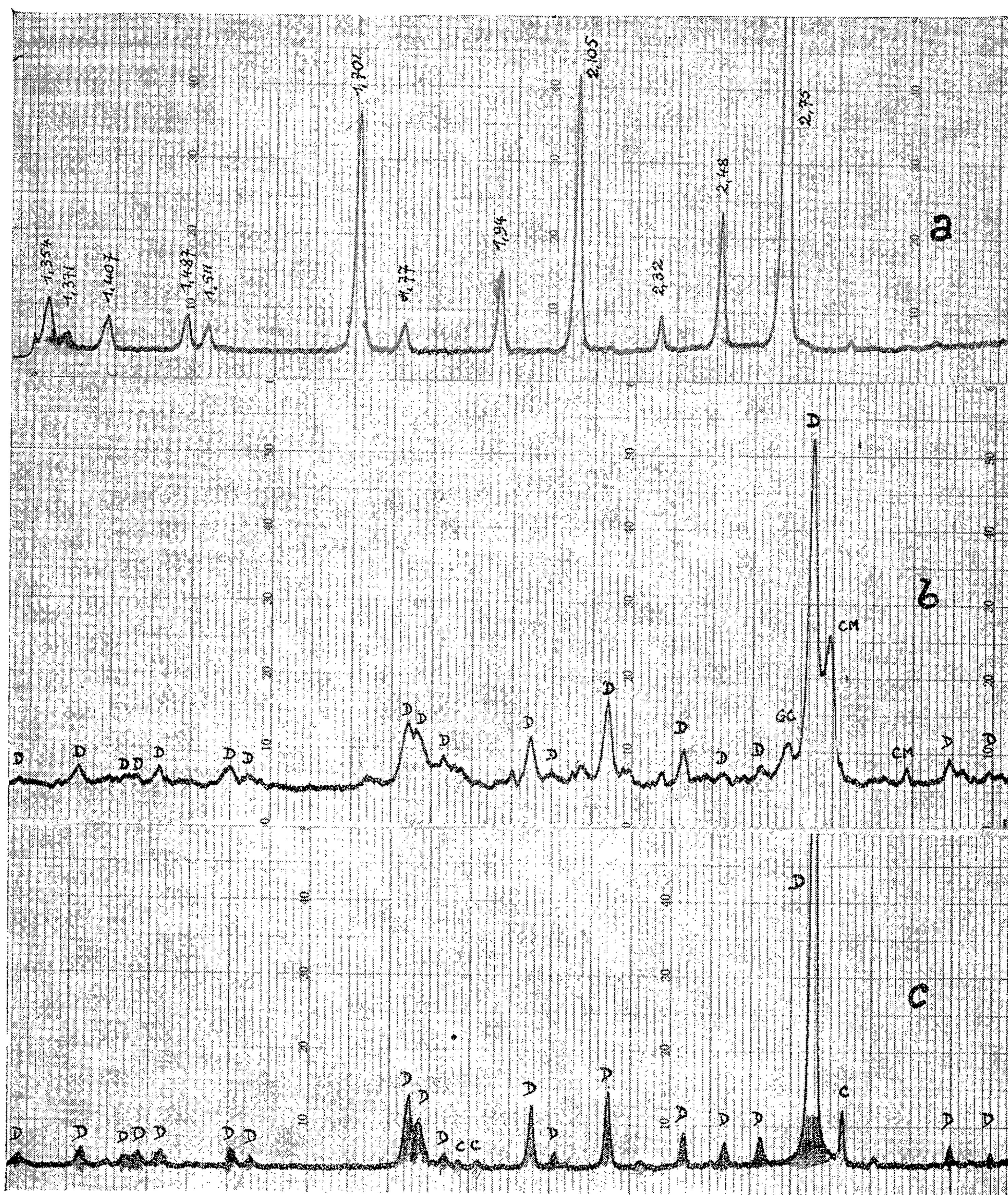


Fig. 2

a. Diagramme X.DS d'une giobertite obtenue par réaction $Cl_2Mg + CO_3Na_2$ à 150° et 6 kg/cm² environ de pression partielle de CO_2.

b. Diagramme X.DS d'une dolomie obtenue par réaction $Cl_2Ca + Cl_2Mg + CO_3Na_2$ à 150° et 6 kg/cm² environ de pression partielle de CO_2. Présence de calcite magnésienne CM et giobertite calcaire GC (solutions solides).

c. Diagramme X.DS d'une dolomie naturelle (Cortina d'Anpezzo), accompagnée de calcite normale (D, dolomie; C, calcite).

Quelques points du domaine d'existence de la giobertite ayant été déterminés grâce aux transformations successives des *phases solides* énumérées ci-dessus, nous avons tenté d'effectuer la *synthèse directe* de la giobertite par action du CO_3Na_2 sur une solution de Cl_2Mg.

Nous disposons dans une bombe une solution de Cl_2Mg saturée en gaz carbonique. La pression de CO_2 au-dessus de la solution est initialement de 5 kg/cm² à 25°C. Lorsque la température atteint 140-150°C, on fait basculer la bombe, renversant ainsi la solution de CO_3Na_2 dans celle de Cl_2Mg. La précipitation de la giobertite est immédiate avec un degré de cristallinité élevé.

La même expérience, effectuée à partir de solutions équimoléculaires de Cl_2Mg et Cl_2Ca, conduit à trois phases cristallines : dolomie, calcite magnésienne, giobertite calcaire. La phase dolomitique est très nettement prédominante dans le diagramme X Debye-Scherrer.

L. Cayeux ([3]) dans son historique consacré aux essais de reproduction expérimentale de la dolomie, indique que la première tentative de précipitation directe de la dolomie à partir des solutions de chlorures de calcium et de magnésium et du carbonate de sodium remonte à 1866 ([4]). Des variantes ont été apportées à cette expérience par la suite, remplacement des chlorures par les sulfates, remplacement des carbonates de sodium par le carbonate d'ammonium ([5]), ([6]). Mais il semble que les auteurs aient méconnu le rôle important joué par la pression partielle de CO_2 au-dessus des solutions.

L'interprétation de la présence des solutions solides — calcite magnésienne et giobertite calcaire — est actuellement à l'étude et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) G. Baron et J. Wyart, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 485.

(2) G. Baron et J. Favre, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, nos 7-8, 1958, p. 1067.

(3) L. Cayeux, *Les roches sédimentaires de France. Les roches carbonatées*, Masson et Cie, Paris, 1935, p. 405.

(4) T. Sterry-Hunt, *Amer J.*, 2e série. 1866, p. 66.

(5) G. Linck, *Z. deuts. geol. Ges.*, Bd 61, 1909, Monatsberitcht., p. 230.

(6) K. Spangenberg, *Z. Kryst. und Min.*, 52, 1913, p. 529.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Physique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Au sujet de l'insolubilité de l'oxygène dans le fer α de zone fondue*. Note de M. **Raymond Sifferlen**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans plusieurs Notes précédentes ([1]), nous avons déjà montré que la solubilité de l'oxygène dans le fer dépendait de la pureté et de la perfection

du réseau du métal, et qu'elle devenait pratiquement nulle dans le cas d'un fer de très haute pureté comme le fer de « zone fondue ». Un rapport récent de A. U. Seybolt [2] est venu confirmer entièrement nos résultats.

Il n'est pas possible d'imputer à une oxydation interne des impuretés, les variations de la solubilité de l'oxygène suivant la pureté du métal. En effet, dans le fer électrolytique que nous utilisons les impuretés susceptibles d'oxydation interne sont à des teneurs inférieures ou égales à une partie par million, la concentration de l'oxygène ainsi fixé ne dépasserait pas 5.10^{-6}. A. U. Seybolt arrive à une conclusion analogue [2].

Nous nous proposons dans la présente Note de compléter notre travail en donnant les courbes de la solubilité de l'oxygène dans des fers de puretés différentes, en fonction de la température d'oxydation. Pour cela, nous avons préparé des échantillons de fer électrolytique reçuit plusieurs jours, soit à 880°, soit à 1200° C sous hydrogène pur et sec. Après recuit de trois jours à 880° C, il subsiste 50.10^{-6} d'oxygène, 40 de carbone et 20 d'azote, ainsi que des traces de chlore. Le recuit de 24 h à 1200° de ce fer permet d'effectuer une nouvelle purification en impureté métalloïdique, et la teneur en oxygène s'abaisse à 18.10^{-6}, en carbone à 12.10^{-6} et en azote à moins de 10.10^{-6}. Nous avons également utilisé le fer de « zone fondue » préparé au Laboratoire [3], dont le taux des impuretés métalloïdiques est extrêmement bas, de l'ordre de 2.10^{-6} d'oxygène par exemple.

Les échantillons de fer étaient oxydés et saturés en oxygène suivant le mode opératoire précédemment décrit. Après maintient de l'échantillon oxydé pendant trois jours dans le vide à la température à laquelle on désirait obtenir l'équilibre du fer et de l'oxygène, l'oxyde en excès était éliminé et le dosage de l'oxygène du métal était effectué suivant la technique du microdoseur [4].

Le résultat de nos mesures est donné par le tableau suivant (une partie par million : 0,0001 % en poids) :

	Teneur du fer en oxygène, en 10^{-6} après saturation à				
Traitement du métal.	700°.	750°.	800°.	850°.	880°.
I. Fer de « zone fondue »	7	–	–	6	7
II. Fer électrolytique recuit à 1 200° C	19	33	48	82	112
III. Fer électrolytique recuit à 880° C	50	–	110	150	160

Nous avons reporté sur la figure 1 les valeurs obtenues aux diverses températures.

On observe que la solubilité de l'oxygène dans le fer de « zone fondue » (courbe I), reste quasi nulle à toutes les températures. Au contraire, dans un fer moins pur, on constate une variation de solubilité de l'oxygène suivant la température, cette variation étant d'autant plus importante

que le métal est moins pur. On peut noter la bonne homogénéité du métal purifié par recuit à 1200° C (courbe II), tandis qu'on observe une plus grande dispersion des mesures dans le cas de fer recuit à 880° C

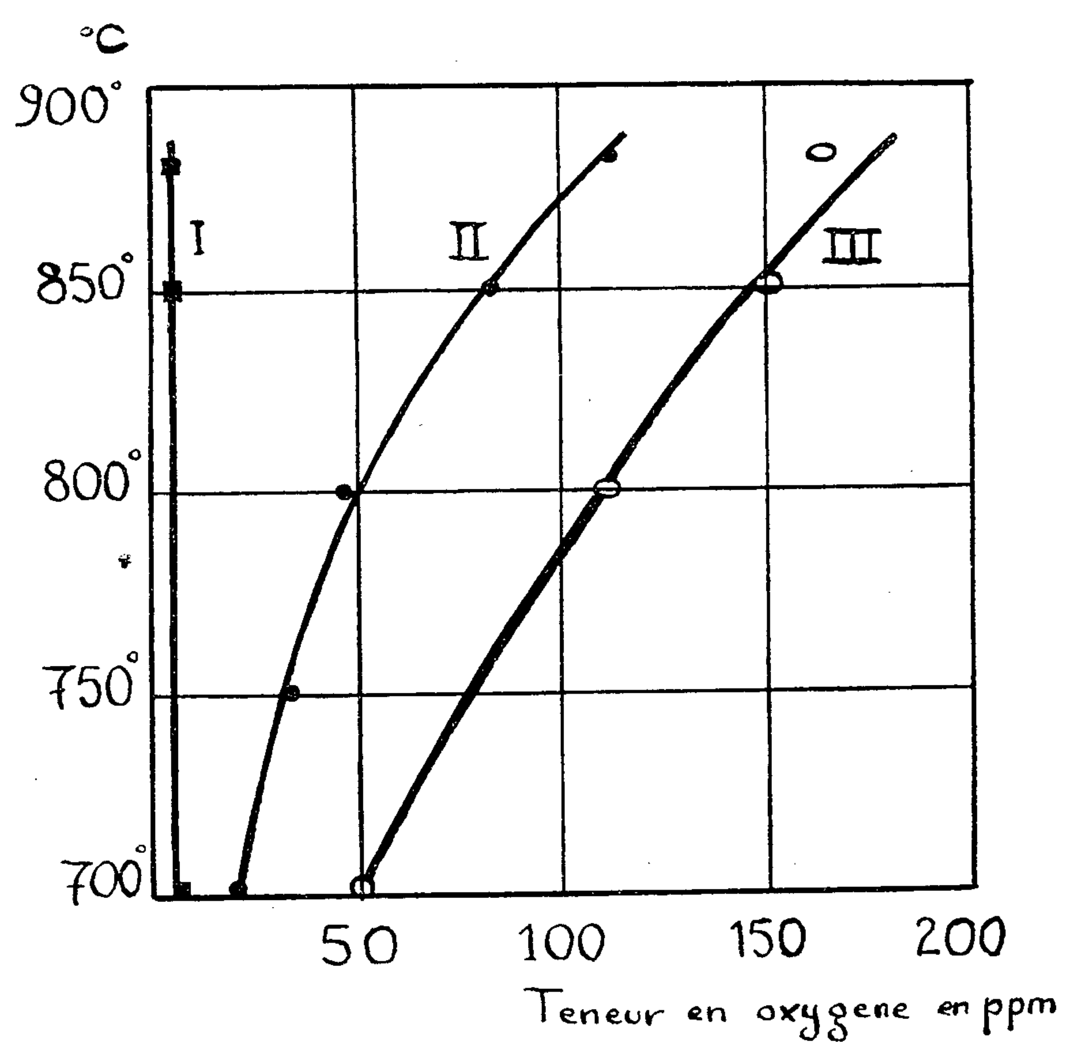


Fig. 1. — Solubilité de l'oxygène en fonction de la température :
Courbe I : dans le fer de « zone fondue » ;
Courbe II : dans le fer électrolytique recuit à 1 200° C ;
Courbe III : dans le fer électrolytique recuit à 880° C.

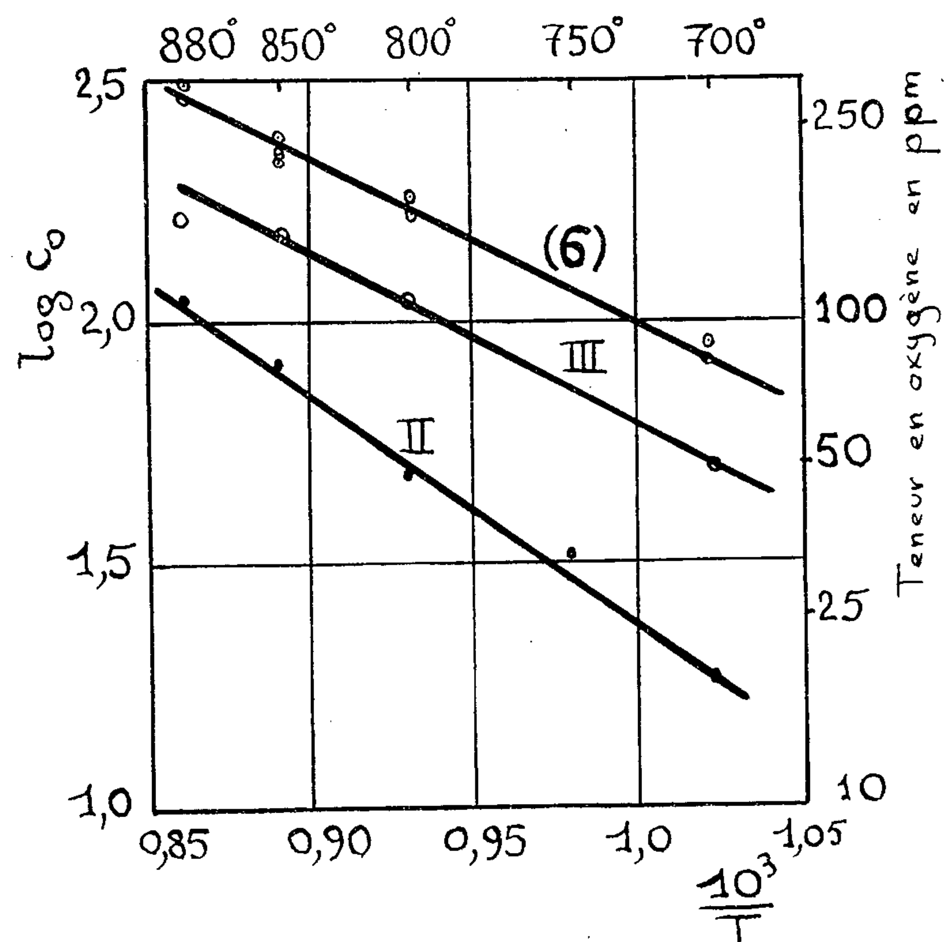


Fig. 2. — Représentation des courbes de solubilité II et III en portant $\operatorname{Log} C_0$ en fonction de $1/T$.

(courbe III), devant provenir de faibles différences de pureté et d'état structural entre les échantillons.

Les solubilités restant très faibles, nous pouvons calculer les chaleurs d'activation de la solubilité de l'oxygène dans le fer électrolytique, en utilisant l'équation de Vant'Hoff appliquée aux solutions ([5]) :

$$\Delta H_T = RT^2 \frac{d \operatorname{Log} C_{sat}}{dT},$$

soit

$$\operatorname{Log} C_{sat} = -\frac{\Delta H_T}{RT} + \text{Cte}.$$

La pente de la droite obtenue en portant Log C en fonction de l'inverse de la température absolue permet de calculer ΔH_T (*fig.* 2). Nous avons porté également sur le diagramme les valeurs indiquées par A. U. Seybolt ([6]) dans le cas d'un fer moins pur que notre fer électrolytique. On trouve pour le fer électrolytique recuit à 880° (courbe III), une chaleur d'activation égale à :

$$\Delta H_T = 15\,000 \pm 3\,000 \text{ cal/at-g},$$

soit la même valeur que celle obtenue par Seybolt. Cette chaleur d'activation correspondrait au début de la formation du protoxyde de fer FeO aux diverses températures. Nous avons en effet constaté que l'on observe parfois dans le fer électrolytique recuit à 880°, après l'oxydation, la présence de micro-inclusions de protoxyde de fer.

Dans le cas de fer électrolytique très purifié (courbe II) la chaleur d'activation est alors de

$$\Delta H_T = 22\,000 \pm 3\,000 \text{ cal/at-g},$$

valeur plus élevée que dans le cas précédent, mais qui demeure cependant encore assez basse. Dans tous les cas, les chaleurs d'activation étant du même ordre de grandeur, nous pensons pouvoir attribuer l'absorption de l'oxygène dans le fer à une solubilité préférentielle dans les joints de grains du métal ([7]). Au contraire dans le cas du fer de zone fondue, la perfection du joint de grains semble empêcher la diffusion de l'oxygène.

([1]) R. SIFFERLEN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2526 et 244, 1957, p. 1192; *Thèse*, Paris, 1958.
([2]) A. U. SEYBOLT, *Rapport General Electric* n° 58, RL, 2007.
([3]) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
([4]) J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1955 et *Publ. Irsid*, série A, Avril 1956, n° 137.
([5]) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, London, 1951.
([6]) A. U. SEYBOLT, *Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 641.
([7]) R. SIFFERLEN et C. BOURELIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2928.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du fer sur sa fragilité à basse température.* Note de M[lle] **Simone Besnard** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons tracé à la température de l'azote liquide, les courbes de traction du fer à différents taux d'impuretés. Les éprouvettes ne présentent une déformation plastique que si elles ont été, au préalable, recuites au-dessous d'une certaine température critique, dont la valeur dépend de la pureté du fer.

Des éprouvettes de fer purifié par zone fondue (1) ont été recuites pendant 24 h à des températures variant de 50 en 50° C, entre 500 et 900° C, ensuite, l'essai de traction a été effectué dans l'azote liquide. Après le traitement thermique, le fer de zone fondue est entièrement recristallisé; ce recuit est effectué indifféremment sous hydrogène ou sous vide.

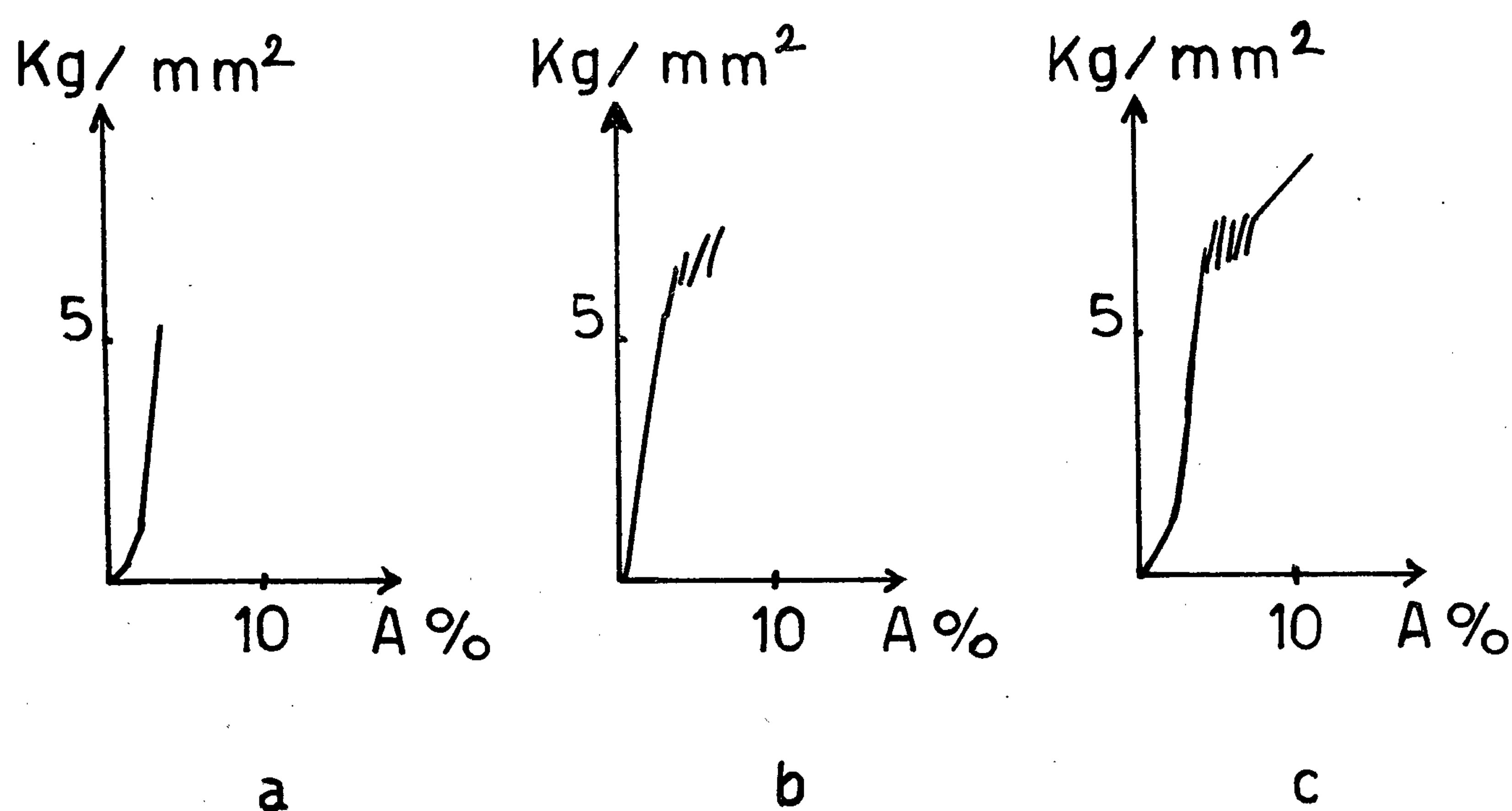


Fig. 1. — Courbes de traction dans l'azote liquide d'éprouvettes de fer de zone fondue présentant :
a. la fragilité;
b. une déformation par macles;
c. une déformation par macles suivie de déformation plastique.

La figure 1 représente les différents types de courbes que l'on peut obtenir : les éprouvettes recuites à des températures supérieures ou égales à 700° C présentent des courbes de traction du type (I *a*). On constate que la rupture de l'éprouvette semble se produire dans le domaine de déformation élastique. Les éprouvettes recuites à des températures inférieures à 700° C peuvent donner des courbes de traction du type (I *b*) ou (I *c*). Dans le premier cas, au-delà de la limite élastique, on observe une déformation

par macles; dans le second cas, après la déformation par macles, il se produit une déformation plastique.

Nous dirons que le métal qui se déforme selon le type (I *a*) présente la fragilité et nous définirons de la façon suivante la température critique de recuit qui intervient dans ce nouveau phénomène : un recuit effectué au-dessus de cette température donne un métal qui est fragile, tandis qu'après un recuit effectué au-dessous de cette température on obtient, à l'essai de traction, une courbe du type (I *b*) ou (I *c*) correspondant à une déformation par macles ou plastique.

La température critique que nous avons déterminée correspond au choix que nous avons fait de la température de l'essai de traction. Si l'essai est effectué dans le mélange neige carbonique-acétone (— 79° C), le fer de zone fondue recuit à 700° C, qui est fragile à la température de l'azote liquide (— 196° C), présente une déformation plastique très nette. Toutefois, dans ce cas, on ne constate pas de déformation par macles car l'essai est effectué à température trop élevée pour que des macles mécaniques se produisent.

Le fer électrolytique [2] de pureté très inférieure à celle du fer de zone fondue, présente également une température critique de recuit. Celle-ci est voisine de 850° C, c'est-à-dire très supérieure à celle du fer de zone fondue qui peut dans certains cas être égale à 650°.

Il semble donc que la présence d'impuretés dans le métal élève la température critique de recuit, et, pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté des traces de carbone au fer de zone fondue. Nous observons alors l'élévation de la température critique de recuit. Celle-ci passe de 700 à 750° C. En éliminant le carbone par un recuit dans l'hydrogène à 700° C on revient aux propriétés initiales.

L'étude du fer Armco apporte encore une confirmation à nos conclusions précédentes sur le rôle de la pureté. En effet, nous ne pouvons mettre en évidence une température critique de recuit que si le métal a été purifié par un recuit de 6 jours dans l'hydrogène à 950° C. Ce traitement a éliminé la plus grande partie des impuretés métalloïdiques contenues dans le fer. Il semble donc que ces éléments, et le carbone en particulier, jouent un rôle important dans ce phénomène de fragilité à basse température.

(1) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(2) J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Rev. Met.*, n° 12, 1953, p. 817.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sulfures d'ytterbium.* Note (*) de MM. **Louis Domange**, **Jean Flahaut**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Jean Loriers**, transmise par M. Paul Lebeau.

Les sulfures d'ytterbium, auxquels cette Note est consacrée, n'ont jamais été décrits, à l'exception de S_3Yb_2.

Polysulfure. — Ainsi que nous l'avons déjà observé avec l'erbium, il n'est pas possible d'obtenir de polysulfure d'ytterbium par action du soufre en tube scellé sur le sulfure S_3Yb_2. Rappelons qu'avec les autres éléments des terres rares il se forme dans ces conditions un polysulfure S_2Me typiquement cubique (1).

Sulfure S_3Yb_2. — L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde O_3Yb_2 commence vers 700°. Elle est très lente à cette température, et ne conduit qu'à des mélanges d'oxyde et d'oxysulfure. Vers 900° se forment simultanément l'oxysulfure et le sulfure S_3Yb_2. Pour obtenir un produit exempt d'oxygène, il est nécessaire d'effectuer l'attaque de l'oxyde à température supérieure à 1250°. Cependant, dans ces conditions, ce n'est plus le sulfure S_3Yb_2 qui prend naissance, mais un sulfure inférieur.

Pour préparer S_3Yb_2, il faut donc conduire l'attaque en deux temps, d'abord à température assez élevée (1300°) pour éliminer tout l'oxygène, puis ensuite à 800° pendant 3 ou 4 h, ou à 1100° pendant 1 h pour fixer une nouvelle quantité de soufre.

Les résultats des analyses montrent alors la présence constante d'un excès de soufre et d'un défaut d'ytterbium, correspondant à la formule $S_{1,57}Yb$; S %, 22,51; Yb %, 77,29 théorie pour $S_{1,57}Yb$: S %, 22,54; Yb % 77,46.

L'identification du système cristallin de ce composé a été effectuée sur le diagramme de poudre, par la méthode des différences des $\sin^2\theta$. On trouve une maille orthorhombique, possédant les paramètres suivants, en angströms :

$$a = 6,78, \quad b = 9,95, \quad c = 3,61.$$

Il est probable que cette phase présente un domaine d'homogénéité s'étendant vers les teneurs en soufre inférieures, jusqu'à $S_{1,50}Yb$, mais nous n'avons pu le mettre en évidence de façon certaine.

La densité mesurée est de $d^0 = 6,02$ et sa susceptibilité magnétique à la température ordinaire s'élève à 7130.10^{-6} C. G. S. rapportée à un atome-gramme d'ytterbium, chiffre voisin de celui admis pour l'oxyde (7260.10^{-6}), mais très inférieur à la valeur précédemment publiée par Klemm, Meisel et Vögel (9150.10^{-6}) (2).

Sulfure $S_{1,49\text{-}1,33}Yb$. — Pour des teneurs en soufre inférieures à la composition S_3Yb_2 apparaît une nouvelle phase cristalline possédant un spectre de

rayons X caractéristique. Il nous est impossible de lui donner une formule définie, car nous l'observons dans un domaine étendu de composition, et son système cristallin est inconnu.

En chauffant de l'oxyde O_3Yb_2 vers 1 350° à 1 400° dans l'hydrogène sulfuré, on obtient un produit de composition voisine de $S_{1,43}Yb$. L'action du vide à 1 000-1 100° sur S_3Yb_2 conduit à un produit dont le spectre est très voisin du précédent, mais dont la teneur en soufre est nettement plus faible. Le domaine de phase homogène semble s'étendre jusqu'à la composition $S_{1,33}Yb$ (S_4Yb_3). Simultanément les densités et les susceptibilités magnétiques atomiques varient dans de fortes proportions.

$$S_{1,48}Yb \qquad d_4^0 = 6{,}44 \qquad \chi_a = 2\,977 \cdot 10^{-6},$$
$$S_{1,33}Yb \qquad d_4^0 = 6{,}72 \qquad \chi_a = 2\,197 \cdot 10^{-6}.$$

Les variations de la susceptibilité magnétique sont en accord avec le fait que l'ion Yb^{++} est diamagnétique, tandis que Yb^{+++} est fortement paramagnétique. Si l'on prend pour ce dernier la valeur correspondant à la susceptibilité mesurée pour le sulfure S_3Yb_2 on trouve que les susceptibilités atomiques correspondant aux formules ci-dessus sont respectivement : $\chi_a = 3\,104 \cdot 10^{-6}$ et $2\,182 \cdot 10^{-6}$, très voisines de celles indiquées plus haut.

Sulfure SYb. — Les sulfures précédents se dissocient plus profondément lorsqu'on les chauffe dans le vide au-delà de 1 300°. On obtient après plusieurs heures à 1 450° la composition $S_{1,14}Yb$. Un traitement à 1 600° ne provoque pas une élimination beaucoup plus importante du soufre, puisqu'on arrive à $S_{1,11}Yb$. Il n'est pas possible d'opérer à température plus élevée, car déjà à 1 600°, ce sulfure se volatilise lentement. Dans le but d'obtenir la composition SYb, nous avons fait agir l'aluminium à 1 350° dans le vide, sur S_3Yb_2. Comme précédemment, une action répétée à trois reprises conduit seulement à $S_{1,14}Yb$.

Sur les diagrammes de rayons X de ces produits, le spectre des phases précédentes a disparu et l'on observe uniquement une phase cubique type ClNa. Son paramètre *a* présente de légères variations, en liaison avec les faibles variations de composition signalées. On observe une diminution de *a* lorsque la teneur en soufre augmente. Nous l'avons vérifié en préparant des composés de teneur en soufre croissante, par action du soufre sur $S_{1,13}Yb$ en tube scellé sous vide à 600° pendant plusieurs jours. On a ainsi pour $S_{1,13}Yb$ $a = 5{,}673$ Å et $S_{1,15}Yb$ $a = 5{,}658$ Å. Ces faits montrent qu'il existe au voisinage de la composition SYb une phase homogène de composition variable, qui ne se dissocie que très lentement dans le vide à température élevée, et résiste à l'action de l'aluminium à 1 350°. En conséquence nos méthodes de préparation ne permettent d'atteindre qu'une zone située au voisinage de la limite supérieure de cette phase, limite qui se situe vers $S_{1,14}Yb$.

Les densités mesurées et calculées sont en excellent accord si l'on admet

une structure lacunaire en ytterbium, le réseau des ions soufre étant complètement rempli. Par exemple, avec le produit $S_{1,13}Yb$, on a $d = 6,68$, tandis que la densité calculée avec $4SYb_{0,875}$ par maille s'élève à 6,737 g/ml.

Cette structure lacunaire est en accord avec la variation observée du paramètre en fonction de la teneur en soufre. Quand la teneur en soufre augmente, deux phénomènes interviennent simultanément :

a. apparition de nouvelles lacunes dans le réseau de l'ytterbium, puisque le réseau des ions soufre est complet ;

b. passage d'un certain nombre d'ions Yb^{++} à l'état Yb^{+++}, accompagné d'une diminution du rayon ionique.

Ces modifications entraînent l'une et l'autre une diminution du paramètre.

La présence d'ions métalliques bivalents est démontrée dans ces composés par les déterminations de susceptibilité magnétique. Pour $S_{1,14}Yb$, on a trouvé $\chi_a = 1450.10^{-6}$ CGS à 19°. Le calcul donne, en admettant pour Yb^{+++}, $\chi_a = 7130.10^{-6}$ et pour Yb^{++}, $\chi_a = 0$, une valeur $\chi_a = 1540.10^{-6}$, qui justifie l'ensemble de ces résultats.

Tous ces produits sont bleu foncé ; ils sont facilement attaqués par les acides dilués.

Oxysulfure O_2SYb_2. — Nous avons décrit ailleurs la préparation et les propriétés de ce composé ([3]). Nous signalerons seulement ici qu'il possède la même structure cristalline que tous les oxysulfures lanthanidiques, qu'il se rapproche des dérivés yttriques par son insolubilité dans l'acide chlorhydrique, et des dérivés cériques par sa transformation rapide en SYb sous l'action de l'aluminium à 1275° dans le vide.

En conclusion, les trois sulfures d'ytterbium que nous venons de décrire se distinguent des autres lanthanides par un ensemble de caractères remarquables : domaine d'homogénéité assez étendus, systèmes cristallins différents (sauf pour SYb), stabilité thermique faible.

(*) Séance du 20 octobre 1958.

([1]) *Voir* la bibliographie à ce sujet dans la Note de M. J. Flahaut, Mlle Guittard et Mme M. Patrie, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2291.

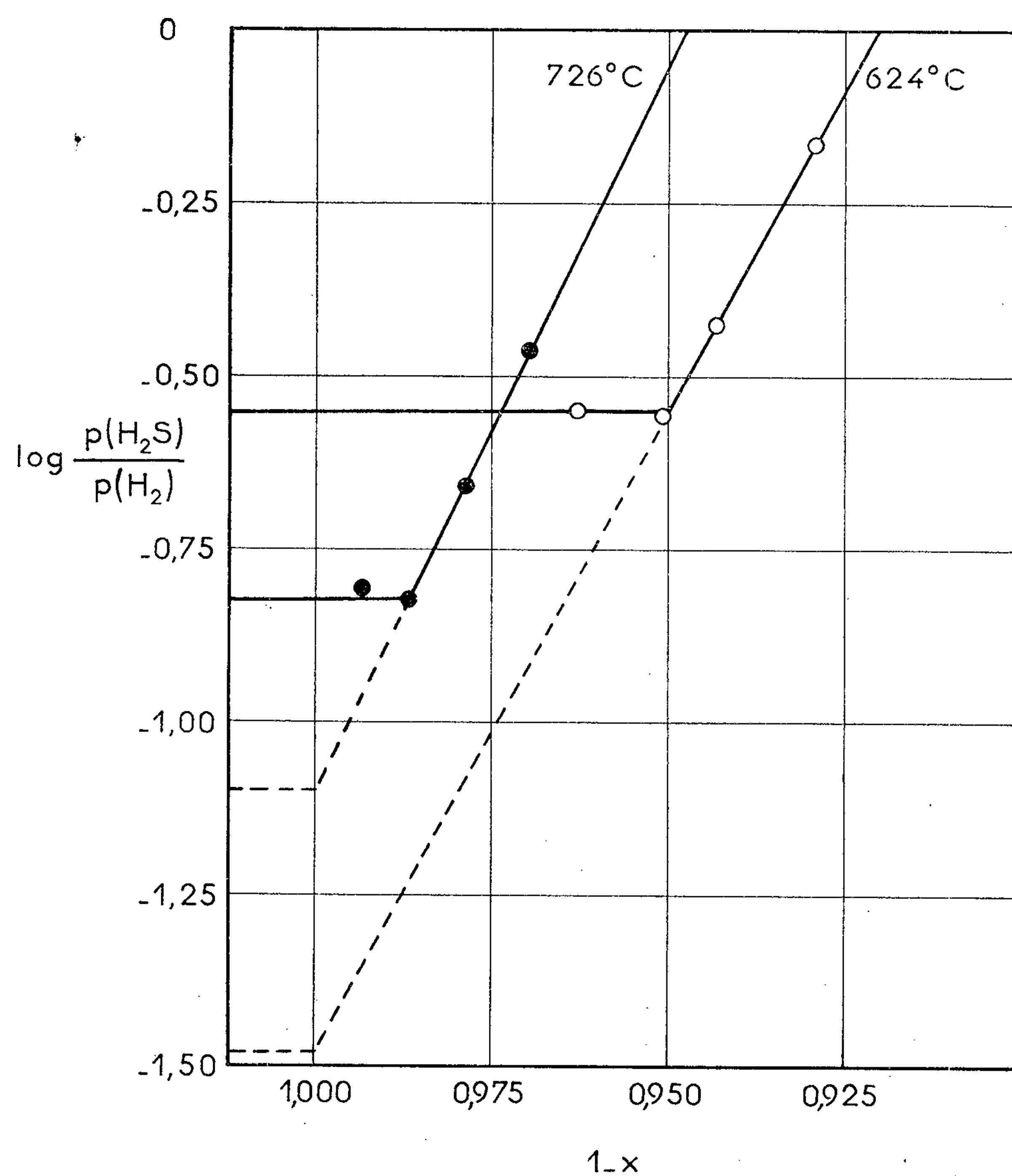
([2]) Klemm, Meisel et Vögel, *Z. Anorg. Chem.*, **190**, 1930, p. 123.

([3]) J. Flahaut, Mlle M. Guittard et Mme M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Énergie de formation des lacunes de cobalt responsables des écarts de composition du monosulfure de cobalt hexagonal.* Note (*) de M. **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il a été mis au point une nouvelle méthode de détermination de l'énergie de formation de défauts de structure, basée sur des mesures d'équilibre. Appliquée au cas des lacunes de cobalt dans le monosulfure de cobalt (équilibres SCo_{1-x}, H_2, SH_2), cette méthode conduit à une énergie de formation voisine de 0,7 eV.

Le monosulfure de cobalt ([1]) présente le même arrangement cristallographique que l'arséniure de nickel (groupe spatial $P6_3mc$) : le soufre est disposé suivant un empilement hexagonal assez proche de l'empilement compact et le cobalt se place dans les sites octaédriques. On sait que cet arrangement est

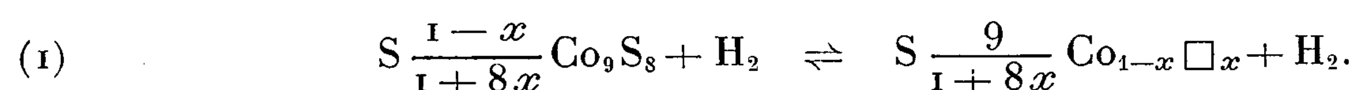


Equilibres $Co_{1-x}\square_x S-H_2-H_2S$

susceptible d'admettre un nombre souvent non négligeable de défauts : ceux-ci sont presque toujours des lacunes du métal. Tels sont les cas du monosulfure de fer étudié par Hägg ([2]) et du monosulfure de nickel étudié par nous-même ([3]) grâce à des mesures des dimensions de la maille cristalline et à des mesures de densité. Si nous admettons, compte tenu de la similitude des propriétés des trois monosulfures de fer, de nickel et de cobalt, que, dans le cas du sulfure de cobalt, ce sont aussi des lacunes de cobalt qui sont responsables des écarts de composition, nous pourrons écrire $SCo_{1-x}\square_x$, pour représenter un monosulfure dont le rapport $\frac{\text{nombre d'atomes de cobalt}}{\text{nombre d'atomes de soufre}}$ est égal à $1-x$ (le symbole $\square$ désigne une lacune de cobalt).

Nous avons basé le calcul de l'énergie de formation de ces lacunes sur des résultats de mesures d'équilibres du sulfure de cobalt, à différentes températures et pour des compositions variables, avec des mélanges gazeux hydrogène-hydrogène sulfuré.

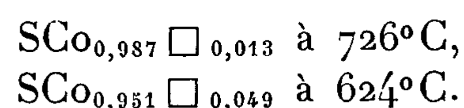
Ces équilibres conduisent au tracé d'isothermes donnant les rapports des pressions d'hydrogène sulfuré aux pressions d'hydrogène en fonction de la composition de la ou des phases solides ($Co/S = 1 - x$) en équilibre. Deux d'entre elles font l'objet de la figure (courbes en traits pleins). Les *parties horizontales* correspondent à des mélanges de deux sulfures : le rapport $p(SH_2)/p(H_2)$ est déterminé quand on se fixe la température, quelle que soit la composition globale du mélange des deux sulfures. Les équilibres réalisés sont du type



$$(1) \qquad S\,\frac{1-x}{1+8x}\,Co_9S_8 + H_2 \rightleftharpoons S\,\frac{9}{1+8x}\,Co_{1-x}\square_x + H_2.$$

On voit d'après les courbes que x varie avec la température. Les *parties obliques* correspondent par contre à un solide monophasé : le rapport $p(SH_2)/p(H_2)$ n'est déterminé que si l'on connaît à la fois la température et la composition de la phase hexagonale.

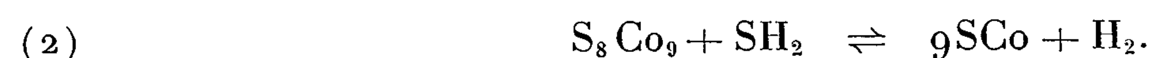
Les compositions correspondant à la limite inférieure de la phase $SCo_{1-x}\square_x$ sont :



$$SCo_{0,987}\square_{0,013} \text{ à } 726^\circ C,$$
$$SCo_{0,951}\square_{0,049} \text{ à } 624^\circ C.$$

A ces deux températures, la phase hexagonale n'atteint pas la composition stœchiométrique. En fait, nous avons montré que la composition $SCo_{0,99}$ correspond à la limite inférieure de la phase hexagonale qu'on ne peut jamais dépasser quelle que soit la température [4].

L'observation de la figure montre néanmoins qu'une extrapolation linéaire donne la valeur que devrait avoir le rapport $p(SH_2)/p(H_2)$ pour le sulfure $SCo_{1,000}$ si ce dernier existait. Pour ce dernier, on aurait l'équilibre



$$(2) \qquad S_8Co_9 + SH_2 \rightleftharpoons 9SCo + H_2.$$

Pour les équilibres (1) et (2), les variations d'énergie libre ΔF_1 et ΔF_2 sont de la forme

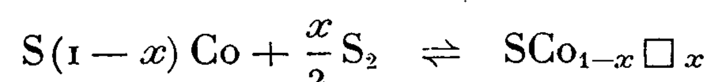
$$\Delta F = RT \ln \frac{p\,SH_2}{pH_2}$$

calculables à partir des mesures expérimentales d'équilibre pour ΔF_1, et à partir des valeurs extrapolées pour ΔF_2. Connaissant la variation d'énergie libre ΔF_3 de l'équilibre



$$(3) \qquad 2H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2SH_2,$$

il est possible de calculer la variation d'énergie libre ΔF pour l'équilibre



$$S(1-x)\,Co + \frac{x}{2}S_2 \rightleftharpoons SCo_{1-x}\square_x$$

obtenue en multipliant (1) par $(1+8x)/9$, (2) par $-(1-x)/9$, (3) par $x/2$ et en additionnant les trois résultats. On a donc

$$\Delta F = \frac{1+8x}{9}\Delta F_1 - \frac{1-x}{9}\Delta F_2 + \frac{x}{2}\Delta F_3.$$

Cette variation correspond à la formation de $x.N$ lacunes, N étant le nombre d'Avogadro.

A 726°, température pour laquelle $x = 0,0133$, il vient

$$\Delta F = -222 \text{ cal.}$$

A 624°, on a $x = 0,0488$, d'où

$$\Delta F = -826 \text{ cal.}$$

L'énergie de formation d'une lacune est donc égale à

$$\Delta F_{\square} = -0,73 \text{ eV.}$$

Ce résultat a pu être obtenu grâce au fait que le sulfure S_8Co_9 est un composé ne présentant pas d'écart de composition : en effet dans ce cas et dans ce cas seulement, c'est au même composé que l'on a affaire dans les équilibres (1) et (2), ce qui a permis de l'éliminer dans le calcul. S'il n'en avait pas été ainsi, il aurait fallu tenir compte de l'énergie de formation des défauts dans ce composé.

Il est à noter que la valeur de 0,73 eV ainsi attribuée à l'énergie de formation d'une lacune de cobalt dans le sulfure hexagonal de cobalt correspond au bilan d'un ensemble de processus élémentaires dont on ne peut évaluer les contributions : dissociation d'une molécule gazeuse de soufre, chimisorption du soufre ainsi dissocié, migration d'un cobalt vers l'extérieur du cristal.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) D. Lundqvist et A. Westgren, *Z. anorg. allg. Chem.*, **239**, 1938, p. 85.

(2) G. Hägg et A. Sucksdorf, *Z. phys. Chem.*, B. **22**, 1933, p. 444.

(3) M. Laffitte, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 58.

(4) M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (sous presse).

(5) F. D. Richardson et J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **171**, 1952, p. 165.

(*Laboratoire de Chimie minérale B*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les isopolyanions mixtes.* Note (*) de M. **Pierre Souchay** et Mlle **Françoise Chauveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude des équilibres dans les solutions mixtes de vanadates et tungstates (ou molybdates), pour divers pH et divers rapports, afin de savoir dans quelle mesure on peut effectuer des substitutions dans la structure de l'isopolyanion.

De bonne heure, les chimistes se sont consacrés à la préparation des sels issus de polyanions mixtes, mais les résultats sont confus, (1), (2), (3) étant compliqués par la formation de cristaux mixtes; aussi en avons-nous entrepris l'étude en solution, par des méthodes maintenant éprouvées.

Dans un composé défini, nous désignons par n le rapport V/[W (ou Mo)]; dans une solution, (qui peut être un mélange), $\bar{n}$ désigne le rapport V combiné/[W (ou Mo)].

On a titré potentiométriquement par SO_4H_2 des mélanges de métavanadate (concentration 0,04 en V) et de WO_4Na_2 (concentration variable). Toutes les courbes présentent un point d'équivalence très net vers pH 4,5 région où l'on a mesuré l'absorption à $\lambda = 360$ ou 400 mμ en fonction de la concentration en WO_4Na_2 : on obtient une partie ascendante et rectiligne jusqu'à une concentration 0,08 en W, suivi d'un palier horizontal. On prouve ainsi la formation du composé $n = 1/2$. De plus, avec les proportions théoriques de 1 V pour 2 W, l'inflexion a lieu pour trois équivalents d'acide par atome V, en accord avec la formation de $\left[\begin{matrix}V_2\\W_4\end{matrix}\ O_{19}\right]^{IV-}$ dont les sels avaient déjà été préparés (3), et à structure du type hexatungstique.

Les courbes de titrage des mélanges $W/V > 2$ montrent que le tungstène en excès sur le rapport 2 est à l'état de polytungstates, et qu'il n'existe pas de composés à $n < 1/2$.

L'étude spectrophotométrique aux acidités supérieures à celle du point d'équivalence montre que l'ion précédent se transforme en ion acide $\left[\begin{matrix}V_1\\W_4\end{matrix}\ O_{19}\right]H^{---}$, lequel se dégrade aux plus fortes acidités, en cation VO_2^+.

L'étude du titrage des solutions à rapport $V/W > 2$ associée à l'examen des spectres prouve qu'à pH 7 la formation du composé $n = 1/2$ est complète, et qu'il n'en existe pas d'autre : aux acidités plus fortes, le métavanadate en excès sur ce rapport 1/2 réagit à son tour pour donner des poly (déca) vanadates (4), et l'on obtient un point d'équivalence à pH 4,5, comme déjà signalé. Il reste à savoir si les solutions obtenues à ce pH renferment uniquement le composé 1/2 et le décavanadate, déjà étudié (4) $(V_{10}O_{28})H^{V-}$ ou si elles renferment d'autres composés.

Pour répondre à la question précédente, nous avons mis au point une méthode de dosage du décavanadate en présence de vanadium sous forme de composé mixte, basée sur le fait que le décavanadate est très résistant à l'alcalinité. On peut ainsi dans un mélange à pH 4,5 déterminer vanadium sous forme de décavanadate en portant la solution dans un tampon alcalin et mesurant l'absorption résiduelle, on en déduit par différence vanadium sous forme de composé mixte (après extrapolation au temps O) et par suite $\bar{n}$.

Pour utiliser les résultats obtenus, remarquons que les composés mixtes peuvent être considérés comme résultant d'équilibres du type : ions tung-

stiques + ions décavanadiques ⇌ ions mixtes. Par analogie avec le pH, définissons pV_{10} comme étant l'expression $-\log|V_{10}|$ où $|V_{10}|$ est la concentration en ions décavanadiques; dans ces conditions, la courbe $pV_{10}=f(\bar{n})$ (*fig.* 1) peut être traitée comme la courbe de titrage, à pH 4,5 d'ions tungstiques par des quantités croissantes d'ions décavanadiques, et la pente $\partial pV_{10}/\partial\bar{n}$ ainsi que les accidents peuvent être interprétés de la même façon que pour une courbe de titrage (acide par base, par exemple).

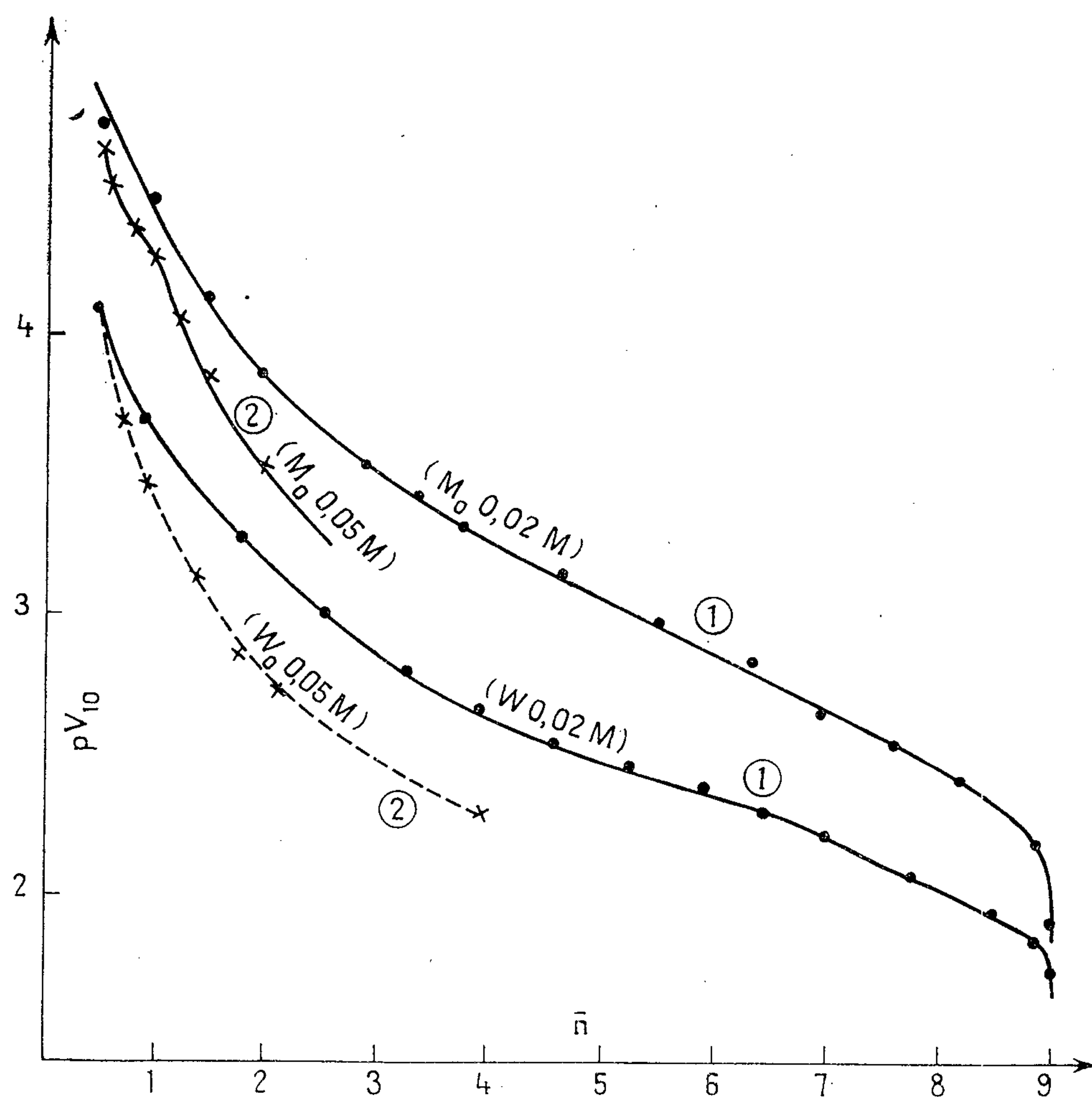


Fig. 1.

On observe (mesure à 35°) un point d'équivalence net pour $\bar{n}=9$, indice de la formation d'un composé $\begin{bmatrix} W & \\ V_9 & O_{28} \end{bmatrix}^{V}$.

L'analyse détaillée de la courbe montre qu'il n'existe pas de composé intermédiaire entre $n = 1/2$ et $n = 9$.

Une étude analogue effectuée sur les composés vanadomolybdiques montre également l'existence du composé à $n = 1/2$, mais sa zone de formation a lieu une unité pH plus bas que celle du dérivé tungstique; elle interfère avec celle du décavanadate, ce qui explique les difficultés rencontrées dans l'obtention d'espèces définies de ce type à l'état solide.

La courbe $pV=f(\bar{n})$ présente également un point d'équivalence à $\bar{n}=9$

(*fig.* 1), mais sa pente plus inclinée entre $1/2 < \bar{n} < 9$ laisse penser qu'il existe une ou plusieurs espèces moins stables.

On constate effectivement un point d'équivalence en milieu plus concentré (0,1 en Mo) pour $\bar{n} = 1$ (*voir* la figure 2 sur laquelle on a représenté également à titre comparatif la courbe correspondante des vanadotungstates); l'analyse plus détaillée de la courbe montre que ce composé, qui n'a pas son équivalent dans la série tungstique est du type hexamolybdique $\left[\begin{matrix}V_3\\Mo_3\end{matrix}O_{15}H\right]^{IV-}$ et non décavanadique.

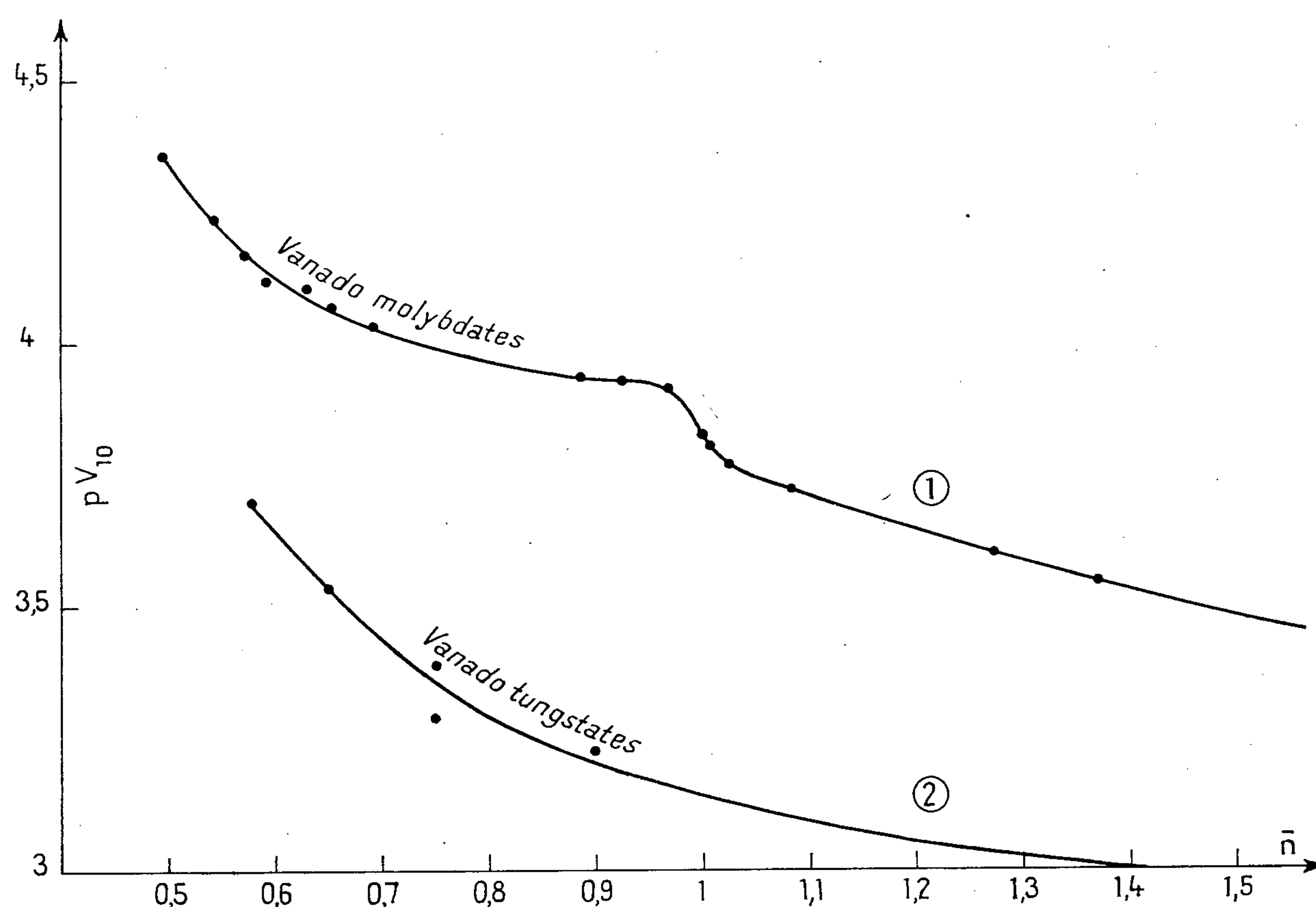


Fig. 2.

D'une façon générale, à valeur égale de $\bar{n}$, pV_{10} est plus élevé pour les dérivés molybdiques, qui sont donc plus stables.

Les composés à $n = 1$ et 9 ne sont pas mis en évidence par les courbes d'absorption à λ constant indiquées au début de cette Note, car leur absorption (rapportée à 1 atome V) est très sensiblement intermédiaire entre celles du décavanadate et du composé à $n = 1/2$.

Ainsi il semble prouvé qu'on peut substituer 2 ou 3 atomes W (ou Mo) sur les 6, par V, dans le type hexatungstique et seulement 1 atome V sur les 10 par W (ou Mo) dans le type décavanadique.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) ROSENHEIM, *Lieb. Ann.*, 251, 1889, p. 197; FRIEDHEIM, *Ber.*, 28, 1890, p. 1505; FRIEDHEIM-LÖWY, *Z. anorg. Chem.*, 6, 1894, p. 11; PRANDTL-HECHT, *Z. anorg. Chem.*, 92, 1915, p. 198.

([2]) PRANDTL, *Z. anorg. Chem.*, 79, 1912, p. 97; CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 779.

([3]) ROSENHEIM-PIECK, *Z. anorg. Chem.*, 98, 1916, p. 223.

([4]) F. CHAUVEAU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1120.

CHIMIE DES DÉRIVÉS ORGANO-MINÉRAUX. — *Thermolyse du complexe chlorure d'aluminium-éther éthylique*. Note de MM. **PAUL HAGENMULLER** et **JEAN ROUXEL**, présentée par P. Paul Pascal.

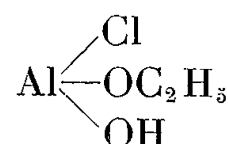
Le dérivé $Cl_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2$ se décompose au-dessus de 150° en donnant naissance à un chlorure d'hydroxyéthoxyaluminium, dont la dégradation thermique est précisée.

Le complexe $Cl_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2$, signalé par Menzel et Fröhlich ([1]), Urech et Sulzberger ([2]) a été préparé par évaporation sous courant d'azote sec d'une solution concentrée de chlorure d'aluminium dans l'éther. Le dérivé est caractérisé par son spectre X Seemann-Bohlin :

d (Å)...	6,04.	5,75.	5,26.	4,32.	4,15.	3,37.	3,25.	2,96.	2,65.	2,59.	2,24.	2,21.
I..........	m	f	f	tf	TF	m	tf	f	f	m	tf	f

Il fond à 33° C. Le liquide est stable jusque vers 150° C. La dégradation thermique qui se produit au-delà a été étudiée sous vide.

Le résidu solide obtenu est une mousse brunâtre comprenant un reste de chlorure d'aluminium, un ou plusieurs hauts polymères à liaison éthylénique et un chlorure d'hydroxyéthoxyaluminium amorphe aux rayons X :



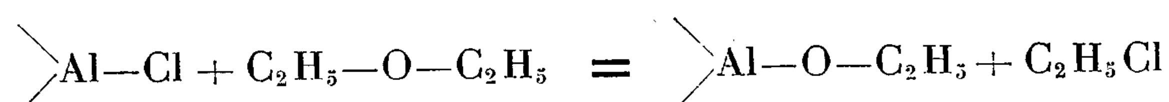
Ces derniers sont mis en évidence, après extraction du chlorure d'aluminium à l'éther, par dosage des éléments Al, Cl, C et H, et par analyse fonctionnelle : hydrolyse libérant l'acide chlorhydrique et l'alcool éthylique, caractérisé par le changement de coloration du nitrate de cérium ammoniacal ([3]), spectres d'absorption infrarouge en pastilles de bromure de potassium, qui mettent en évidence les groupements suivants :

—O—H........	3 620 cm^{-1}	F
	3 200 »	F
	2 780 »	F
—C—O—......	1 170 »	F (éthers aliphatiques)
—C=C—.......	1 640 »	F (en fin de chaîne)
—CH_2—........	1 450 »	
—CH_3..........	1 385 »	
	2 940 »	

Le dérivé organoaluminique est prédominant (95,5 %).

Les produits volatils de dégradation sont condensés, séparés par distillation fractionnée et identifiés : chlorure d'éthyle, butène-1, gaz chlorhydrique et traces d'éthylène. Le butène-1 est caractérisé par son dérivé dibromé, le dibromo-1.2 butane (F 61° C).

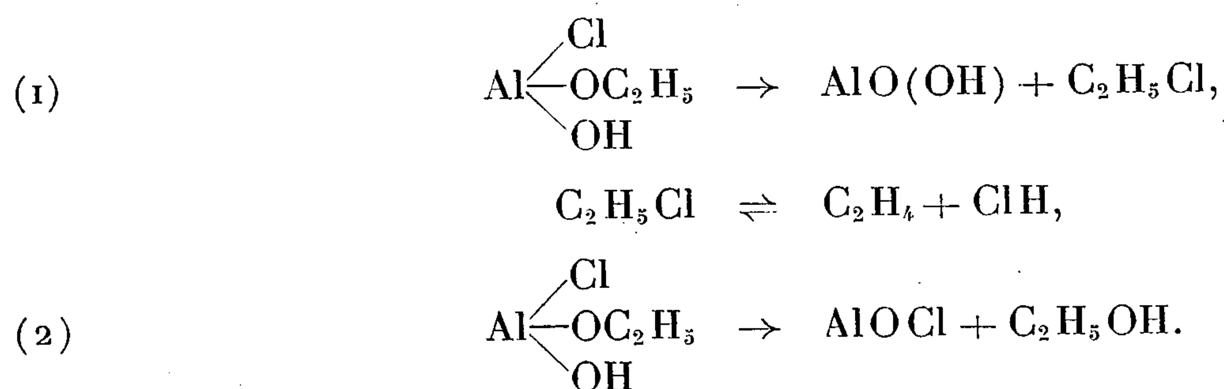
La réaction primordiale est la substitution de radicaux éthoxyle à deux atomes de chlore, selon le schéma :



$$>Al-Cl + C_2H_5-O-C_2H_5 = >Al-O-C_2H_5 + C_2H_5Cl$$

Il semble que sous l'influence du chlorure d'aluminium l'un des groupements éthoxyaluminium et le chlorure d'éthyle formés libèrent de l'éthylène, dont la plus grande partie se transforme en butène-1 et accessoirement en carbures éthyléniques à longues chaînes, qui, selon David Young ([4]), pourraient être en C_{10} et en C_{20}.

Lorsque la température croît au-delà de 200°, le chlorure d'hydroxyéthoxyaluminium se décompose selon deux réactions successives :



$$(1)\quad Al{<}(Cl)(OC_2H_5)(OH) \rightarrow AlO(OH) + C_2H_5Cl,$$

$$C_2H_5Cl \rightleftharpoons C_2H_4 + ClH,$$

$$(2)\quad Al{<}(Cl)(OC_2H_5)(OH) \rightarrow AlOCl + C_2H_5OH.$$

Vers 300°, elles ont lieu simultanément. Le rendement de la première est 80,5 %, celui de la seconde 19,5 %.

AlOCl semble être le composé amorphe décrit par Menzel et Fröhlich. Un chauffage prolongé à 600° le dissocie en alumine et en chlorure d'aluminium.

L'étude de la thermolyse d'une solution de chlorure d'aluminium dans l'éther donne des résultats identiques aux précédents.

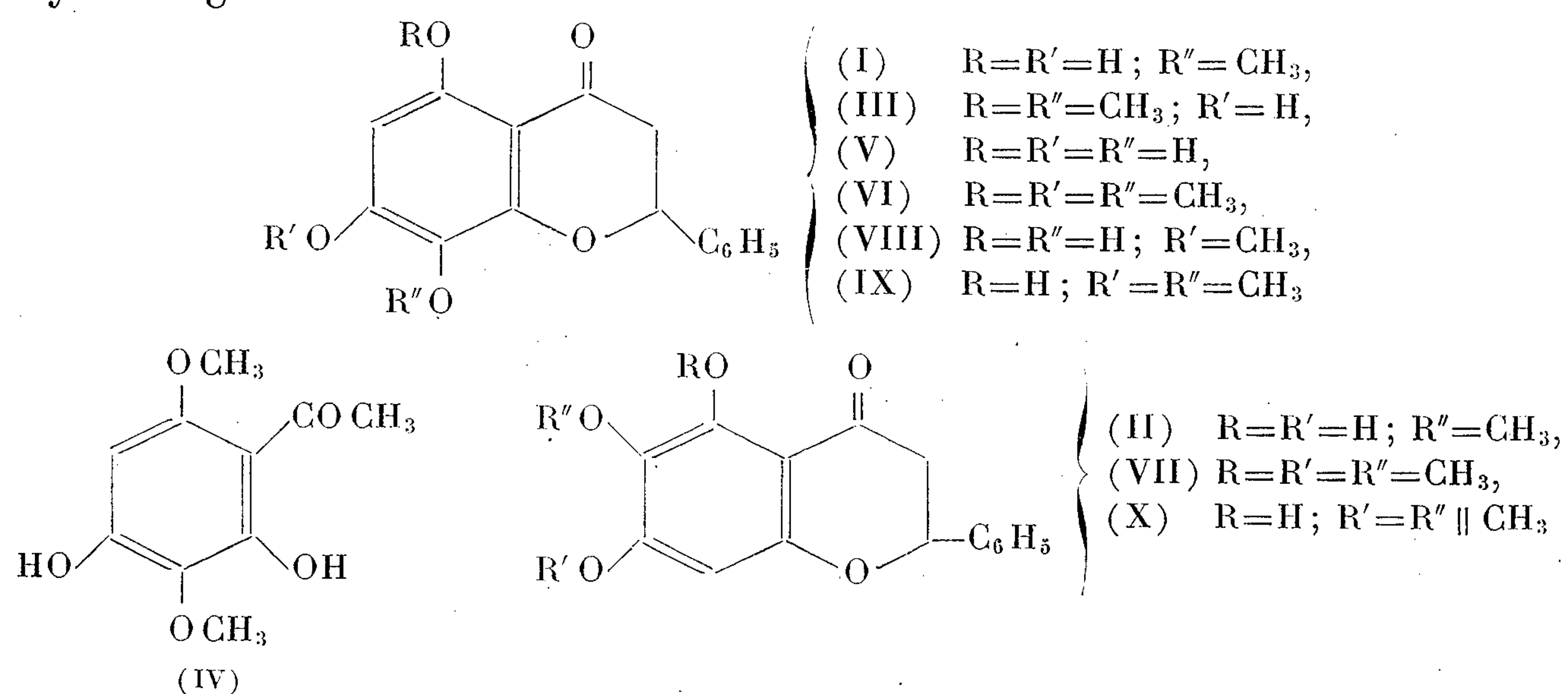
([1]) MENZEL et FRÖHLICH, *Ber.*, 75, 1942, p. 1055.
([2]) URECH et SULZBERGER, *Helv. Chem. Acta*, 27, 1944, p. 1328.
([3]) F. R. DUKE et G. F. SMITH, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 1940, p. 201.
([4]) DAVID W. YOUNG, *Standard Oil Developm. Co. U. S.*, 2-603.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'application d'une nouvelle technique de déméthylation dans la série de la trihydroxy-5.7.8 flavanone.* Note de M. **Jean Chopin** et Mlle **Michèle Chadenson**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans le mélange benzène-éther, le chlorure d'aluminium permet la déméthylation simultanée en positions 5 et 8 des diméthoxy-5.8 hydroxy-7 (III) et triméthoxy-5.7.8 (VI) flavanones.

Dans une Note antérieure, l'un de nous avait, en collaboration avec Molho, Gerphagnon et Mentzer (1), décrit une synthèse conduisant simultanément à la dihydro-oroxyline (II) et à la dihydrowogonine (I), précédemment isolées du merisier (2), mais la première seule avait pu être obtenue à l'état pur. Nous avons donc cherché un nouveau mode de synthèse ne conduisant qu'à la dihydrowogonine.



Ayant précédemment observé la déméthylation sélective en position 5 de la diméthoxy-5.8 flavanone par Cl_3Al en solution éthérée (3), nous avons été conduits à étendre cette réaction à la diméthoxy-5.8 hydroxy-7 flavanone (III), facilement accessible à partir de la dihydroxy-2.4 diméthoxy-3.6 acétophénone (IV) déjà décrite (4).

Par condensation de (IV) avec le benzaldéhyde et cyclisation acide de la chalcone formée, nous avons effectivement obtenu la flavanone (III) sous forme de monohydrate : prismes jaune pâle (méthanol), F_{inst} 156-157°, perdant leur eau par chauffage lent, F (Kofler) 192-193°, λ_{max}^{alcool} 287 et 325 mμ. Analyse : $C_{17}H_{16}O_5$, H_2O, calculé %, C 64,14; H 5,70; trouvé %, C 64,29; H 5,76. Cette flavone s'avéra malheureusement très peu soluble dans l'éther de sorte que le reflux, même prolongé, avec une solution éthérée de Cl_3Al ne conduisit qu'à un mélange de dihydrowogonine et de produit de départ inséparables. En vue d'obtenir une dissolution totale, nous avons ajouté au milieu réactionnel éthéré (20 ml) une quantité suffisante de benzène (3 ml).

Dans ces conditions, la flavanone de départ est complètement transformée, mais on obtient cette fois un mélange de dihydrowogonine et de de trihydroxy-5.7.8 flavanone (V) [F 208-210°, λ_{max}^{alcool} 245, 293 et 360 mμ; analyse : $C_{15}H_{12}O_5$, calculé %, C 66,17; H 4,44; trouvé %, C 66,21; H 4,81] assez facilement séparables grâce à leur différence de solubilité dans le benzène.

La dihydrowogonine ainsi obtenue (F 152-153°, λ_{max}^{alcool} 292 et 340 mμ; analyse : $C_{16}H_{14}O_5$, calculé %, C 67,12; H 4,93; trouvé %, C 67,23; H 5,13) n'abaisse pas par mélange le point de fusion de la dihydrowogonine naturelle.

La formation de la trihydroxy-5.7.8 flavanone mettant en évidence une déméthylation simultanée en 5 et 8 dans le mélange benzène-éther, nous avons étendu cette technique aux triméthoxy-5.7.8 (VI) et 5.6.7 (VII) flavanones. Avec le mélange benzène-éther (1 : 1), la première fournit un mélange de dihydroxy-5.8 méthoxy-7 flavanone (VIII), F(Kofler) 230-231°, et de diméthoxy-7.8 hydroxy-5 flavanone (IX), F 97°, aisément séparables et identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques ([5]), ([6]).

Dans les mêmes conditions, la triméthoxy-5.6.7 flavanone (VII) ne donne que la diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (X), F 147-148°, identique au produit de transposition de la flavanone de type 5.7.8 (IX) obtenue à partir de la dihydrowogonine ([6]).

Les groupements OCH_3 en positions 6 et 7 résistent donc à la déméthylation, contrairement aux groupements en positions 5 et 8.

Le mélange benzène-éther présente donc une spécificité intermédiaire entre celle de l'éther, au sein duquel la déméthylation par Cl_3Al s'effectue en position 5 seulement ([7]), ([8]), et celle du benzène où la déméthylation est complète ([9]).

Depuis l'achèvement de ce travail, nous avons eu indirectement connaissance d'une publication d'Aiyar, Dass et Seshadri ([8]) décrivant la synthèse de la dihydrowogonine par la même voie, en effectuant la déméthylation dans l'éther avec évaporation finale de celui-ci. En reproduisant leur technique, nous n'avons toutefois pu obtenir qu'une dihydrowogonine très impure, fortement souillée de flavanone de départ.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 470.
(2) Mentzer, Pacheco et Ville, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 1137.
(3) Chopin et Chadenson, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2727
(4) Wessely et Moser, *Monatsh. Chem.*, 56, 1930, p. 97.
(5) Chopin, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 588.
(6) Chopin, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 745.
(7) Kelly, Philbin et Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 262.
(8) *Proc. Indian Acad. Sc.*, **46** A, 1957, p. 238.
(9) Narasimhachari, Sastri et Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, **29** A, 1949, p. 404.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

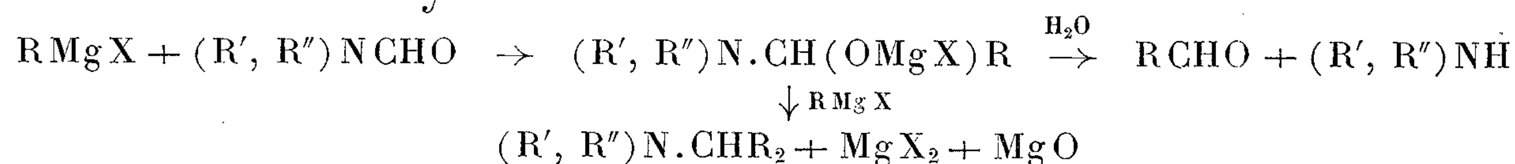
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques; préparation d'aldéhydes α-éthyléniques*. Note de Mlle **Jacqueline Ficini** et M. **Henri Normant**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action des magnésiens vinyliques sur les formamides substitués conduit, selon les conditions expérimentales, soit aux aldéhydes, soit aux amines α-éthyléniques.

Poursuivant nos recherches sur les magnésiens vinyliques, nous avons examiné leur action sur les formamides bisubstitués.

La réaction de Bouveault ([1]) peut conduire, soit à un aldéhyde, notamment si l'on s'adresse à un formanilide ([2]), soit à une amine tertiaire si la réaction est effectuée à chaud en présence d'un excès de magnésien.

La formation d'alcool secondaire a été rarement observée, elle est toujours très faible. Ceci est dû à la stabilité du complexe d'addition contrairement au cas des formiates d'alcoyles

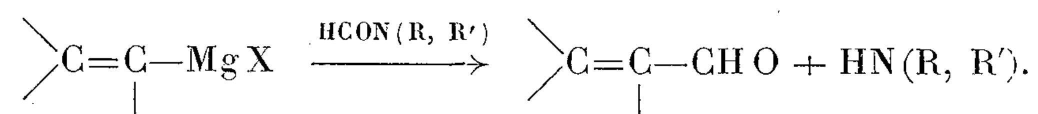


Il est détruit à froid, par hydrolyse, en aldéhyde, et à chaud, par un excès du réactif de Grignard, en amine.

Ceci est valable pour des magnésiens aliphatiques, aryliques ou acétyléniques ([3]), ([4]).

L'action des alcényl lithiens sur les formamides ne fournit que peu d'aldéhydes; ces réactifs trop basiques engendrant seulement des produits de condensation ([5]).

Par contre, les organomagnésiens vinyliques se sont montrés d'un comportement normal. La condensation du magnésien (1 mole) sur le formamide (1 mole) en solution tétrahydrofurannique bien refroidie conduit régulièrement aux aldéhydes :



Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant ([6])

Essai.	RMgX (I). R.	HCONR'R'' (II). R'.	R''.	Rapport (I)/(II).	Temp. condens.	Produit obtenu.	Rdt (%).
1...	$CH_2{=}C(CH_3)$	CH_3	CH_3	1	−60	$CH_2{=}C(CH_3).CHO$	([a])
2...	$CH_3.CH{=}CH$	CH_3	CH_3	1	−60	$CH_3.CH{=}CH.CHO$	23 ([b])
3...	$CH_3.CH{=}CH$	CH_3	CH_3	2	+20	Amine	38
4...	$(CH_3)_2C{=}CH$	CH_3	CH_3	1	−60	$(CH_3)_2C{=}CH.CHO$	23
5...	$(CH_3)_2C{=}CH$	C_2H_5	C_6H_5	1	−60	$(CH_3)_2C{=}CH.CHO$	40
6...	$(CH_3)_2C{=}CH$	C_2H_5	C_6H_5	1	−15	$(CH_3)_2C{=}CH.CHO$	40
7...	$(CH_3)_2C{=}CH$	C_6H_5	C_6H_5	1	−60	$(CH_3)_2C{=}CH.CHO$	44
8...	$(CH_3)_2C{=}CH$	C_2H_5	C_6H_5	2	−60	$(CH_3)_2C{=}CH.CHO$	56
9...	$C_6H_{13}.CH{=}CH$	C_2H_5	C_6H_5	1	−15	$C_6H_{13}CH{=}CH.CHO$	62
10...	$C_6H_5C(CH_3){=}CH$	C_2H_5	C_6H_5	1	−15	$C_6H_5C(CH_3){=}CH.CHO$	60

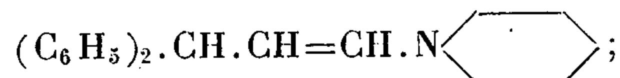
Remarques. — *a.* aldéhyde entraîné par les solvants et mis en évidence par sa 2.4-DNPH F 238°.

b. rendement en aldéhyde isolé mais caractérisé en outre dans les solvants par sa 2.4-DNPH F 197°.

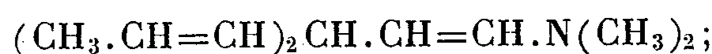
Au contraire, l'addition du formamide à un excès de magnésien non refroidi conduit à une amine (essai 3).

$(CH_3.CH{=}CH)_2CH.N(CH_3)_2$, $É_{18}$ 52°; d_4^{20} 0,8012; n_D^{20} 1,4527; picrate F 185°; N %, calculé 15,23; trouvé 15,18; 15,21.

Le comportement des formamides vinylogues $H.CO.CH{=}CH.N(R, R')$ s'est révélé identique : à chaud et avec un excès de magnésien il se fait une *amine*. Nous avons obtenu : avec C_6H_5MgBr et $NR.R'$ = pipéridinyle le *diphényl*-1.1 *pipéridino*-3 *propène*-2 :



Rdt 65 %, F 111°; N %, calculé 5,06; trouvé 5,18 et avec $CH_3.CH{=}CHMgBr$ et ($R{=}R'{=}CH_3$) le *dipropényl*-1.1 *diméthylamino*-3 *propène*-2 :



Rdt 80 % ; picrate F 163°; N %, calculé 12,94; trouvé 12,87.

A froid l'addition du magnésien au formamide conduit à un *aldéhyde* en accord avec les résultats récents (7).

Ainsi C_6H_5MgBr et $HCO.CH{=}CHN\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ donne l'aldéhyde cinnamique.

(1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 1306.
(2) MAXIM, *Bull. Soc. Chim.*, 2 [5], 1935, p. 591.
(3) VIGUIER, *Comptes rendus*, 135, 1911, p. 955.
(4) E. R. H. JONES et coll., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1055.
(5) BRAUDE et ÉVANS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3334.
(6) Les détails techniques paraîtront dans un autre périodique.
(7) C. JUTZ, *Berichte d. Chem. Gesells.*, 91, 1958, p. 1867.

(*Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des amides d'acides polyéniques aliphatiques supérieurs. Application à la préparation des amines correspondantes.* Note (*) de MM. **JEAN PETIT** et **RAYMOND POISSON**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de l'amidure complexe de lithium aluminium sur les esters d'acides aliphatiques lourds ou non saturés permet d'obtenir très facilement et quantitativement l'amide correspondant, sans provoquer de réactions parasites. Une réduction ultérieure classique par l'hydrure de lithium aluminium permet le passage à l'amine primaire correspondante.

L'obtention des amides d'acides polyéniques supérieurs est rendue difficile par le nombre assez limité de réactions pouvant être mises en œuvre utilement. Ces dernières font en effet appel à des températures relativement élevées ou à l'emploi de réactifs difficilement compatibles avec la présence des systèmes polyéniques dans la molécule. Il en résulte la plupart du temps des réactions de polymérisation, d'isomérisation, d'addition irréversible d'un réactif sur les doubles liaisons. Par exemple, il est notoirement connu que les méthodes procédant par bromuration et débromuration des chaînes non saturées provoquent souvent des isomérisations stéréochimiques et parfois même de position. La méthode proposée ici est basée sur la réaction à température ordinaire de l'amidure complexe de lithium aluminum sur les esters. Ce composé étudié par Finholt, Bond et Schesinger, auquel ces auteurs ont attribué la formule



(1) $$[LiAlH(NH_2)_2]_2NH$$

s'obtient facilement par action de l'ammoniac anhydre sur l'hydrure de lithium aluminium en solution dans l'éther ou le tétrahydrofurane anhydre.

La formation de l'amide semble faire intervenir, en ce qui concerne les esters d'acides supérieurs, la réaction entre deux molécules d'ester et une molécule d'amidure, préparée à partir de deux molécules d'hydrure de lithium aluminium.

Mode opératoire. — 5,7 g d'hydrure de lithium aluminium (0,15 mol-g) en solution dans 150 ml d'éther anhydre sont traités, dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur à joint de mercure par un courant d'ammoniac sec jusqu'à fin de précipitation de l'amidure complexe insoluble.

La suspension, maintenue en agitation est additionnée de 0,1 mol-g de l'ester en solution dans 50 ml d'éther. Après 2 h d'agitation à température ordinaire, 25 ml d'alcool à 70 % sont ajoutés. Le mélange est ensuite versé sur 500 ml d'acide sulfurique à 5 % et 200 g de glace. La couche éthérée est décantée et lavée jusqu'à neutralité. La distillation de l'éther permet d'obtenir l'amide avec un rendement quantitatif.

Les amides insolubles dans l'éther peuvent être préparés en effectuant la réaction dans le tétrahydrofurane à 50-60°.

Linoléylamide. — Obtenu à partir des esters éthyliques des acides gras totaux d'huile de lin ([2]).

Solide jaune pâle. F 40-45°.

Analyse : $CH_3(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-CONH_2$, calculé %, C 77,35; H 11,90; N 5,01; trouvé %, C 77,50; H 12,08; N 4,95.

Éléostéarylamide (9.11.13-octadécatriénamide). — A partir d'éléostéarate d'éthyle.

Solide jaune pâle. F 60-65°.

Analyse : $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-CONH_2$, calculé %, C 77,91; H 11,26; N 5,04; trouvé %, C 77,32; H 11,04; N 5,0.

La réduction de ces deux composés suivant la méthode utilisée par Wessley et Swoboda ([3]) pour l'octadécylamine a donné les amines suivantes :

Linoléylamine. — Liquide. n_D^{25} 1,4746.

Analyse : calculé %, C 81,43; H 13,29; N 5,28; trouvé %, C 81,24; H 13,10; N 5,1.

Éléostéarylamine (9.11.13-octadécatriénamine). — Solide jaune pâle. F 35-40°.

Analyse : calculé %, C 82,06; H 12,62; N 5,3; trouvé %, C 81,82; H 12,84; N 5,1.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

([1]) Finholt, Bond et Schesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1199.

([2]) La somme des constantes chimiques d'un tel mélange correspond sensiblement à celles obtenues pour l'acide linoléique pur (9.12-octadécadiénoïque).

([3]) Wessely et Swoboda, *Monatsh.*, 82, 1951, p. 621.

GÉOLOGIE. — *Sur le récif campanien de Vigny (Seine-et-Oise).* Note (*) de M. **René Marlière**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nombreux géologues ont multiplié les observations souvent très précises, dans le « calcaire pisolithique » des carrières de Vigny; mais si judicieuses que soient certaines interprétations, aucune n'a pu faire naître un accord quant à l'âge du dit « pisolithique » ou à son mode de gisement.

Il existe donc un « problème de Vigny », bien connu dans le Bassin de Paris. Ce n'est pas ici le lieu de rappeler, ni les auteurs, ni les faits, ni les opinions. Cette courte Note a pour seul objet d'insister sur les observations actuellement possibles à la grande carrière du Bois des Roches, et d'apporter une interprétation qui me paraît s'imposer.

1° On voit aujourd'hui l'extrême base et le centre génétique du complexe récifal. Par un *contact stratigraphique net*, accompagné de silex parfaitement roulés à l'état de galets et logés préférentiellement dans les ravinements de la craie durcie, des colonies d'Anthozoaires sont ancrées sur place; associées à de grandes coquilles (en creux), ces colonies ont été ensuite graduellement ensevelies sous des accumulations d'algues calcaires.

2° Dans l'ensemble récifal de la même carrière, on peut distinguer *quatre phases successives d'érosion sous-marine*, qui se manifestent, soit par le ravinement du support, soit par le durcissement en hard-ground avec perforations de lithodomes, soit encore par la coexistence des deux groupes de faits.

3° Ces érosions successives ont enlevé une partie des formations récifales, la puissance actuelle de l'ensemble (15 m) n'étant plus qu'une fraction des épaisseurs originelles (qui ont pu totaliser 20 à 30 m).

4° Les épisodes d'érosion sous-marine séparent des *phases d'accumulation*, dont l'ordre chronologique apparaît comme suit :

a. Première implantation du faciès à Anthozoaires sur un socle de craie durcie, amené près de la surface marine par les premières manifestations de l'anticlinal de Vigny. C'est la phase initial R_0, qui se poursuivra pendant un temps.

b. Après érosion partielle de R_0, retour à la sédimentation crayeuse, qui couvre une partie du récif originel.

c. Reprise du faciès récifal (Algues, Échinides, etc.) qui recouvre à son tour la couche de craie; c'est un nouvel épisode (R I).

d. Après basculement et enfoncement de R I, apparition d'une paroi crayeuse relevée par le jeu d'une faille, puis, après un nivellement sommaire, nouvel épisode récifal R II, qui s'étend à la fois sur la craie profondément ravinée et sur R I abrasé en partie.

e. Enfin, et cette fois sans indice d'érosion, enlisement définitif sous la craie, avec passage rapide, mais graduel, à la craie blanche litée à cordons de silex en place (P. Lemoine, 1912; Mlle H. Alimen; MM. A. F. de Lapparent et G. Lucas, 1948).

5° Les silex disposés en cordons dans la craie blanche et ceux qui se rencontrent fréquemment, mais sporadiquement, dans les faciès récifaux sont identiques par leur nature lithologique. Ils sont constitués de calcédoine agrégatique fixée sur un substrat crayeux renfermant des corps figurés (petits Foraminifères, spicules, craie remaniée, rares débris d'algues). Des craquelures de retrait affectent tous les silex recueillis, tant dans la craie que dans le « calcaire pisolithique », et cette curieuse singularité souligne la communauté d'origine.

6° En bordure occidentale de la dalle récifale R II et non loin de sa disparition, la craie est interstratifiée entre R II et un récif sous-jacent, appartenant à une entité distincte, d'ailleurs mise en exploitation dans une autre carrière à peu de distance.

Ainsi, nous connaissons maintenant le faciès de base par lequel s'implante R_0 (*vide* 1°); nous connaissons certains aspects du passage latéral par interstratification de la craie (*vide* 4° *b* et 6°); nous connaissons la phase terminale qui conduit de R II à la craie normale (*vide* 4° *e*). Les débris alguaires figés dans les silex de la craie et, d'autre part, les mêmes silex échoués parmi les couches récifales nous mettent en présence de la preuve tant de fois souhaitée qu'il y eut des échanges de matériel entre les deux formations voisines.

Les phénomènes d'érosion, de dépôt, de rupture (failles), dont les enchevêtrements complexes ont permis la construction et la conservation du récif du Bois des Roches, s'expliquent par des phases alternées de subsidence et de stabilité relative, sans qu'interviennent nécessairement des

déformations tectoniques proprement dites. La charge créée par les récifs, le martèlement par les vagues (dont la force vive peut atteindre 30 t/m² de surface), la « compaction » des boues crayeuses, sont autant de facteurs *mécaniques* qui, agissant seuls ou en complément d'événements géologiques contemporains de la craie, ont décidé de la mise en place du complexe du Bois des Roches, dès qu'ont été réalisées les conditions biologiques favorables à la première implantation.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté polytechnique de Mons, Belgique.*)

GÉOLOGIE. — *Le Burdigalien de Pertuis et de La Bastidonne* (*Vaucluse*). Note (*) de M[lle] **Denise Mongin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description stratigraphique du Burdigalien marin de Pertuis, jamais décrit par les auteurs, et découverte de conglomérats intéressants pour l'orogénie de la région.

Entre Pertuis et Mirabeau, sur la rive droite de la Durance, le petit massif antémiocène de La Bastidonne est ceinturé au Nord par un affleurement de Burdigalien assez restreint et mal signalé par les géologues qui ne l'ont pas décrit (¹).

Le Burdigalien supérieur (mollasse blanche à grands Pectinidés) constitue le plateau à l'Est de Pertuis (plan directeur au 1/20 000ᵉ Pertuis-2). Caché par le Quaternaire ou les constructions, il n'est visible qu'aux points 240,2 et 230,6, à Santon et au terrain de décharge. Il est subhorizontal, à léger pendage Ouest et passe sous l'Helvétien sableux du cimetière et de la partie Ouest de la ville (²).

Cette mollasse classique, blanche, dure, parfois vacuolaire, reposant directement sur l'Oligocène supérieur (calcaire lacustre blanc à moules de petits gastéropodes), contient, outre les galets quartzeux et calcaires verdis par la glauconie, des Lithothamniées, de grandes huîtres, des Pholades, des Balanes, des Bryozoaires, des éponges, des débris d'oursins, *Mytilus galloprovincialis* Lk. var. *angustata* Collot, des Pectinidés brisés et des moules de Vénéridés.

Vers l'Est, l'affleurement se poursuit en se réduisant en raison du pendage qui s'accentue vers le Nord : au Brémond, au Petit Pivolier et à Rouyère. Au point 308,7, la coupe est mieux visible : débutant par un niveau grumeleux de 1,50 m d'épaisseur avec les galets glauconieux classiques et les huîtres habituelles : *Gryphæa gryphoïdes*, *Pycnodonta squarrosa*, *Ostrea boblayei*, des grès blancs sableux sont surmontés par la mollasse gréseuse, dure, formant glacis le long de la route N 573, avec un pendage Nord

de 18°, et contenant *Chlamys* (*Gigantopecten*) *ziziniæ* Blanck. espèce caractéristique du Burdigalien supérieur de Basse-Provence ([3]). Au sommet de la côte et sur une butte appelée Rougier sur la carte (ou « l'Argile » par les habitants), on retrouve les trois niveaux du Burdigalien de Provence : le conglomérat à galets verts, les sables marneux bleus à moules de bivalves : *Tellina planata, Callista aff. italica, Glycymeris*, etc. et la mollasse blanche passant sous l'Helvétien marneux du village de La Bastidonne. Le tout a 10 m d'épaisseur environ.

A 450 m au Sud-Est du village à la Chaume, une petite falaise montre seulement deux niveaux : sur le Burdigalien typique glauconieux à *Chlamys ziziniæ* et cailloux quartzeux verts, réduit ici à 0,50 m d'épaisseur, on voit un banc de 4,50 m de conglomérats calcaires, non glauconieux, sans quartz, alternant avec des lentilles de grès à huîtres.

A 200 m plus à l'Est, le Burdigalien a disparu au ras du sol, sauf quelques huîtres et galets verts épars dans un conglomérat qui forme la totalité d'une falaise de 5 m de haut. Cet affleurement jamais signalé, situé exactement à la limite des plans directeurs Pertuis 2-3, montre, reposant sur les argiles rouges et calcaires lacustres oligocènes, ces conglomérats à gros éléments, blancs ou jaunes, ovoïdes ou sphériques, dissymétriques, rangés sans ordre apparent, alternant avec des lentilles de sables blancs sans fossiles, tout à fait différents des galets burdigaliens dont quelques-uns subsistent à l'extrême base. Le Burdigalien supérieur se termine donc ici en biseau, passant latéralement à des conglomérats fluviatiles, qui semblent provenir du démantellement d'un massif calcaire, sans doute de l'anticlinal jurassique de Mirabeau, dont le cœur est à 8 km de là. En effet, on a vu ces galets envahir le sommet du Burdigalien à mesure qu'on se dirige vers l'Est, vers l'anticlinal.

Aux Saucanis, aux Jérômes et jusqu'à Mirabeau, l'Oligocène argileux rouge supporte les mêmes conglomérats et des sables jaunes littoraux helvétiens, sans trace de Burdigalien marin. Ils ceinturent le massif, d'une façon sporadique, jusqu'à la station S. N. C. F. de Mirabeau ([4]).

Les bancs de La Bastidonne formant le flanc Sud d'un synclinal miocène, on voit le Burdigalien marin réapparaître sur le flanc Nord contre le dôme oligocène du Beau-Château et de la Roustidouire. Assez réduits au Beau-Château, où ils sont concordants sur un épais banc de poudingues fluviatiles oligocènes à fort pendage Sud, les sables moyens et la mollasse blanche deviennent horizontaux vers le Blancherie où l'affleurement est largement visible avec 5 m d'épaisseur. La ferme de la Roustidouire est située sur un plateau de mollasse à galets verts et à *Chlamys ziziniæ*.

Conclusions. — La transgression marine du Burdigalien étendue de Pertuis à la Roustidouire s'est arrêtée à La Bastidonne où des conglomérats de démantellement indiquent la proximité de l'anticlinal de Mira-

beau déjà plissé et émergé (le Burdigalien marin n'y a pas été trouvé). Pendant la phase dite pontienne (ou plutôt post-burdigalienne), la mollasse a été relevée avec les plis qu'elle recouvrait : fait traduit par les forts pendages de La Bastidonne et du Beau-Château et leur concordance avec l'Oligocène continental.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) F. Fontannes, *Groupe d'Aix*, 1885, p. 109; J. Goguel, *Feuille Forcalquier* (2e éd.); C. Combaluzier, Carte hors-texte, 1932, *Thèse* (*Bull. Carte géol. Fr.*, 35, no 182).

(2) L'Helvétien fera l'objet d'une seconde publication.

(3) D. Mongin, *Thèse*, Marseille, 1948, *Mém. Mus. Hist. nat. Paris*, 2, fasc. 2, 1952, p. 141.

(4) Fait déjà observé en 1953 séparément par MM. de Lapparent et C. Gouvernet.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques concernant la variabilité du nombre des pariétaux chez le genre* Saurichthys. Note de Mlle **Laurence Beltan**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude récente de quelques spécimens de *Saurichthys* de l'Eotrias du Spitzberg et de l'Eotrias de Madagascar montre que la région pariétale chez ce genre est très complexe; cette région est très fragmentée comme chez *Australosomus*, Actinoptérygien du même étage géologique, ou présente des plaques plus ou moins fusionnées entre elles.

Dans le matériel qui a fait l'objet d'une étude comparative de la faune des *Saurichthys* de l'Eotrias du Spitzberg et de celle de l'Eotrias de Madagascar, j'ai observé des toits crâniens dermiques montrant des caractères variables d'un spécimen à l'autre. Le genre *Saurichthys* est bien décrit dans les travaux de M. Stensiö [1925 (1), 1932 (2)] et Lehman [1952, (3)]. J'ai pu examiner des restes de *Saurichthys* provenant du « Fish-horizon » de l'Eotrias du Spitzberg, en particulier un fragment de toit crânien dermique que je n'ai pu rapporter à aucune espèce (*fig.* 1 *a*).

Les os de cette voûte crânienne ressemblent beaucoup, tant au point de vue de leurs dimensions et de leur forme, qu'au point de vue de leur ornementation, à ceux de *Saurichthys elongatus*, la plus petite espèce de *Saurichthys* connue dans l'Eotrias du Spitzberg, mais la région pariétale est totalement différente de celle de cette espèce.

Celle-ci comprend deux pariétaux antérieurs (Pa_1) parcouru chacun par une « pit line » moyenne, deux pariétaux postérieurs (Pa_2) plus grands que les précédents avec une « pit line » postérieure (*pp*). Un os impair médian, dépourvu de « pit line » fait suite vers l'arrière aux pariétaux postérieurs; cet os devait atteindre le bord antérieur des extrascapulaires médians;

deux autres petits os anamestiques sont observables de part et d'autre de l'os médian dans l'angle postérolatéral des pariétaux postérieurs; ces os anamestiques sont probablement des post-pariétaux comme chez *Boreosomus*.

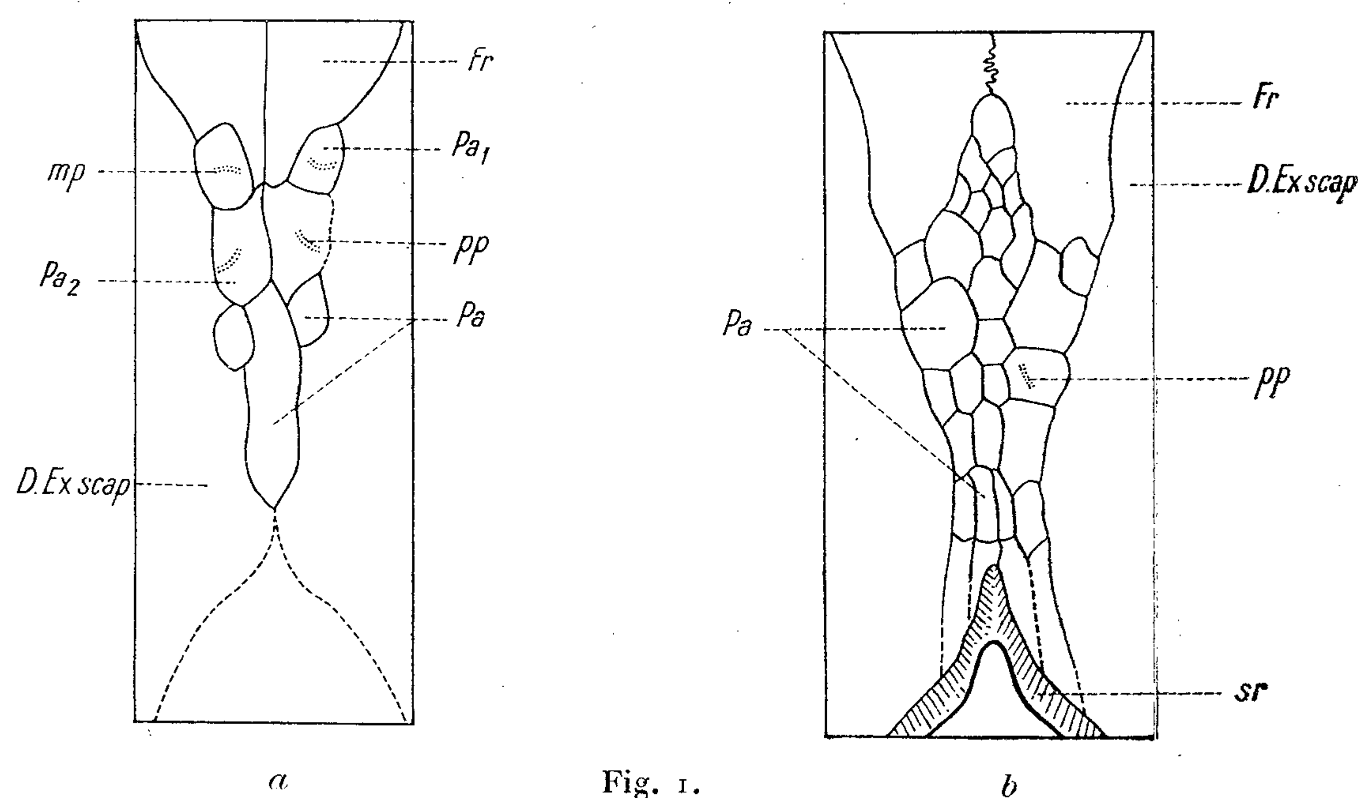


Fig. 1.

a. Région pariétale d'un *Saurichthys* de l'Eotrias du Spitzberg.
b. Région pariétale de *Saurichthys piveteaui* n. sp. *D. Exscap*, dermoptéroticoextrascapulaire; *Fr*, frontal; Pa_1, Pa_2, *Pa*, pariétaux antérieur et postérieur, plaque pariétale; *sr*, surface de recouvrement; *mp*, *pp*, « pit lines » moyenne et postérieure.

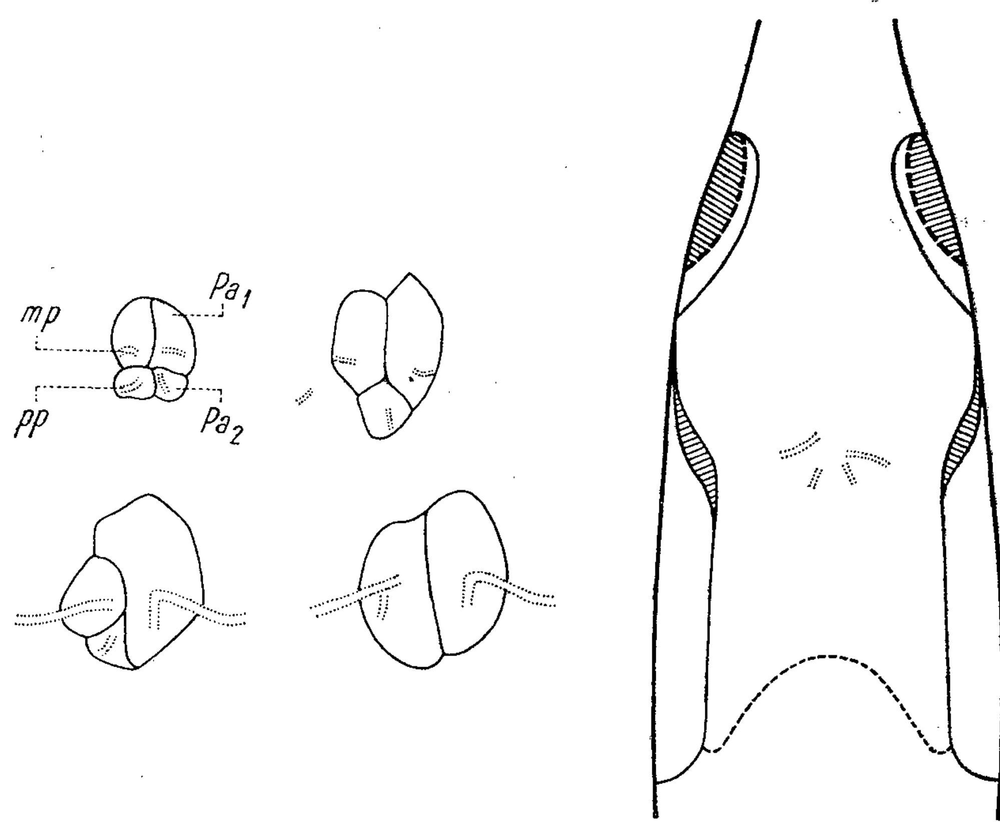


Fig. 2. — Zones pariétales de différents spécimens de *Saurichthys madagascariensis* (différentes échelles). Pa_1 Pa_2 : pariétaux antérieur et postérieur; *mp*, *pp*, « pit lines » moyenne et postérieure.

La région pariétale de ce spécimen est donc très complexe, mais moins toutefois que celle d'une nouvelle espèce malgache, *Saurichthys piveteaui* (*fig.* 1 *b*). Chez cette espèce les dermoptéroticoextrascapulaires (*D. Exscap*) sont séparés sur toute leur longueur par la zone pariétale (*Pa*)

qui s'avance assez loin entre les parties postérieures des frontaux (*Fr*) si bien que la limite postérieure de ces os a la forme d'un W. La région pariétale étroite antérieurement s'élargit dans sa partie moyenne, pour se rétrécir vers l'arrière. Elle comprend 33 plaques, les plaques antérieures sont polygonales et petites; dans la partie moyenne de la région, à côté de petites plaques, on observe trois grandes plaques polygonales de forme plus ou moins irrégulière, l'une d'entre elles présente une « pit line » postérieure (*pp*); les pariétaux postérieurs sont allongés de forme rectangulaire ou hexagonale. Cette fragmentation pariétale rappelle celle observée chez *Australosomus Merlei* [Lehman, 1952 (3)] mais elle est en général asymétrique chez ce genre. On remarque chez *Saurichthys madagascariensis* (espèce plus répandue que la précédente) que le nombre de pariétaux est très variable, suivant les spécimens. On compte dans la région pariétale, 2, 3 ou 4 plaques à « pit line » moyenne ou postérieure, ou bien cette région ne se distingue des autres os du toit dermique que par la différence d'ornementation et la présence de « pit lines » (*fig.* 2).

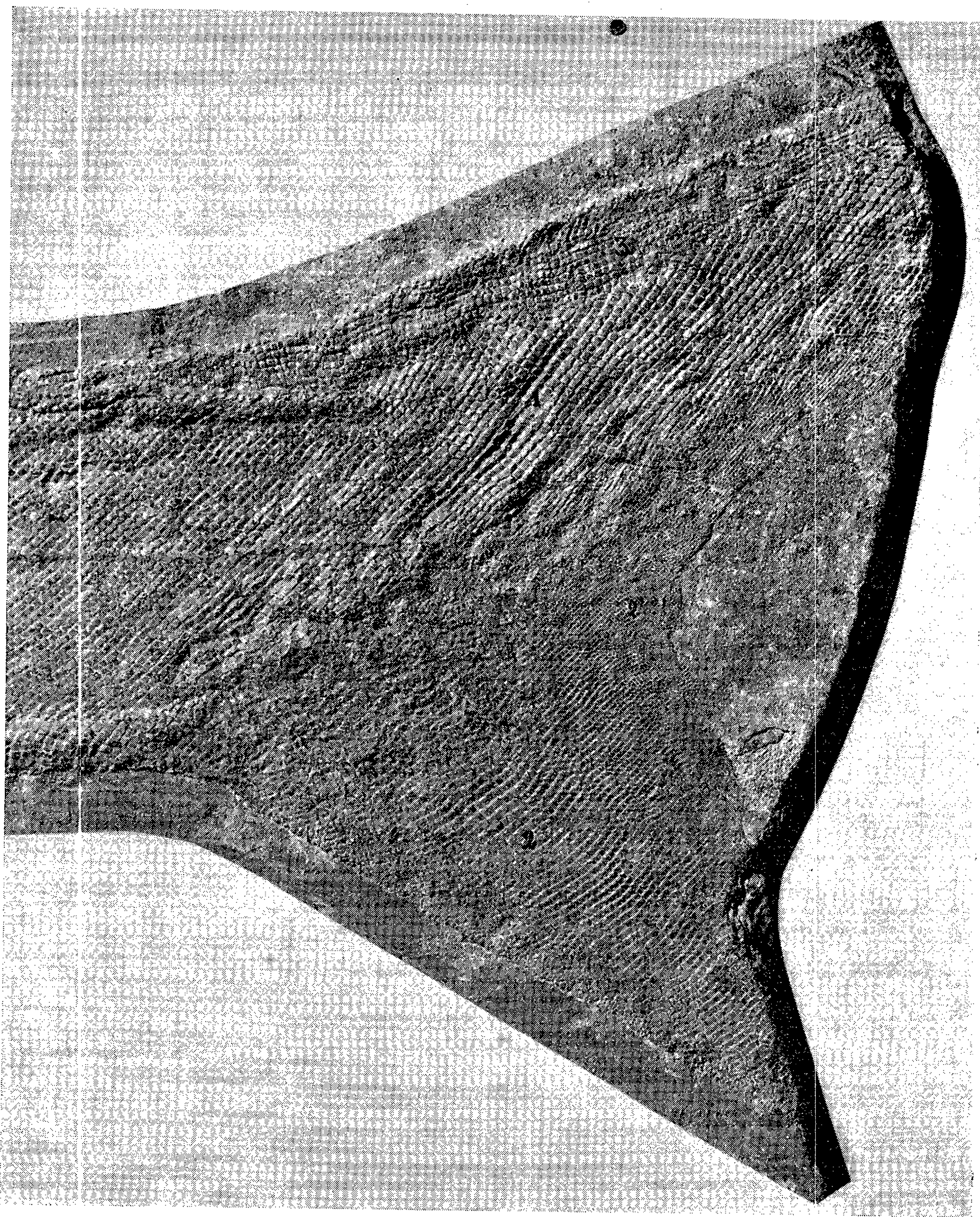
D'après les mensurations qui ont été faites, il semble que le nombre des pariétaux diminue à mesure que la taille de l'animal augmente. On serait donc en présence d'un processus de fusion qui aurait lieu au cours de la croissance. Il y aurait, soit fusion des pariétaux un à un avec les os avoisinants, soit fusion des pariétaux entre eux suivie d'une coalescence ultérieure avec les os du toit dermique. Cette fusion s'accompagne d'une migration des « pit lines » vers les nouveaux centres de radiation. De toute façon même s'il y a bien fusion tardive des os pariétaux au cours de l'ontogenèse chez *S. madagascariensis*, il s'agit probablement là d'un cas exceptionnel, puisque les toits crâniens dermiques étudiés par Jarvik (4) chez *Acipenser* ne montrent pas moins d'os quand ils sont plus longs. L'observation précédente a porté sur un petit nombre de spécimens de *Saurichthys*, il serait intéressant de vérifier sur un matériel plus important et surtout sur des genres différents l'exactitude de cette hypothèse.

(1) *Kung. Vet. Akad. Handl.*, 3e série, 2, Stockholm, 1925, p. 1-261.
(2) *Meddelelser om Grönland*, 83, n° 3, Copenhague, 1932, p. 74-96.
(3) *Kung. Sv. Vet. Handl.*, 4e série, 2, Stockholm, 1952, p. 113-122 et 148-153.
(4) *Kungl. Vet. Akad. Handl.*, 3e série, 25, Stockholm, 1948, p. 697-6.

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur la caudale d'*Acanthodes. Note de M. **Daniel Heyler**, présentée par M. Jean Piveteau.

M. Guillot, de la Société d'Histoire naturelle du Bourbonnais a bien voulu me prêter pour étude quelques échantillons provenant des schistes autuniens de Bourbon-l'Archambault.

L'un de ces schistes montrait un fragment de corps d'un Acanthodien, en bon état de conservation. Le reste du corps était caché dans la gangue. Après dégagement, le corps de l'animal se montre presque entier, avec



les épines des nageoires et la caudale. La tête manque, malheureusement, le morceau de schiste ayant été cassé au niveau de l'épine pectorale.

Le corps est très allongé : 15 cm environ, la plus grande largeur n'étant que de 3,3 cm et placée très antérieurement. Les épines des nageoires

dorsale, pectorale, pelvienne et anale sont toutes visibles. L'épine pectorale est beaucoup plus forte que les autres.

La ligne latérale principale est visible sur toute la longueur du corps et se prolonge à l'arrière jusqu'à la naissance du lobe supérieur de la nageoire caudale. Elle ne semble pas se prolonger dans ce lobe. La ligne latérale ventrale est aussi très nette, de l'avant à la partie cassée (à mi-distance entre les épines pelvienne et anale). Les écailles qui bordent ces deux lignes sont plus grosses que sur le reste du corps.

La disposition, la forme et la taille des écailles, la disposition des épines, celle des lignes latérales, la forme de la caudale et celle du corps, rapprochent ce spécimen de la reconstitution donnée par Watson (1) d'après les *Acanthodes* de Lebach. Il est probable que c'est la même espèce ou une espèce très voisine.

La caudale de ce spécimen est très belle et presque entière, ce qui est très rare [Watson (1)]; elle montre une disposition particulièrement intéressante car elle rappelle la caudale des Palæoniscides. Pour faciliter les explications, j'ai numéroté 1, 2, 2′ et 3 les zones d'écailles sur la figure.

La zone 1 du lobe supérieur est couverte d'écailles de la même taille et de la même forme que celles du corps, et disposées en rangées obliques, dans les deux sens; tout à fait en arrière, les écailles sont légèrement losangiques (et non plus nettement carrées comme sur le corps et le début de ce lobe). Cela est très proche des rangées d'écailles losangiques du lobe supérieur de la caudale des Palæoniscides.

La zone 2 + 2′ est encore plus caractéristique : les écailles sont disposées en rangées très rectilignes, ayant la même orientation que les lépidotriches formant le « lobe inférieur » de la caudale des Palæoniscides.

La zone 3 montre une série de rangées parallèles au bord supérieur du lobe supérieur.

Une caudale que j'ai recueillie moi-même dans une fouille à Bourbon-l'Archambault, ainsi qu'une caudale d'un *Acanthodes* d'Autun (collection de l'École des Mines), montrent la même disposition.

Ces vues de profil m'avaient fait penser que la zone 3 recouvrait un repli de peau surmontant le lobe supérieur et pouvait s'homologuer aux petits lépidotriches qu'on trouve souvent sur le lobe supérieur de la caudale des Palæoniscides [Watson (2), Lehman (3), J. Blot et D. Heyler, travaux en cours]. Or, je viens de voir au British Museum deux spécimens avec la caudale. L'un (33 060) montre un profil avec même disposition. Mais l'autre (3 248) a sa caudale écrasée dorso-ventralement : les rangées longitudinales d'écailles recouvrent ici la partie supérieure du lobe supérieur, lequel devait avoir, en coupe, une forme ovale; et de chaque côté on voit les écailles disposées normalement, en rangées obliques. Cette disposition

m'a fait alors penser aux fulcres et aux écailles faîtières qui recouvrent la caudale des Palæoniscides, au même endroit et de la même façon.

Ainsi, la différence entre la caudale des *Acanthodes* et celle des Palæoniscides n'est pas aussi tranchée qu'on l'avait cru, surtout si l'on pense à *Cheirolepis* qui forme un type intermédiaire avec ses écailles acanthodiennes, mais sa queue déjà palæonisciforme [Lehman (4)].

Ceci peut être un argument pour faire des Acanthodiens des « prépalæoniscides ». Il n'y a là ni confirmation ni infirmation de l'existence de la structure aphétohyoïdienne [Watson, 1938 (1); Stensiö, 1947 (5)] : les Acanthodiens pouvaient avoir encore cette structure mandibulaire tout en étant déjà engagés (par la forme de leur caudale entre autres caractères) dans une évolution vers le type gnathostome parfait que sont les Palæoniscides; mais on peut aussi penser que ce caractère palæoniscide, en plus de ceux déjà signalés, font des Acanthodiens un groupe trop proche des Palæoniscides pour qu'ils puissent avoir une structure mandibulaire aussi différente. La découverte de crânes bien conservés n'en apparaît que plus souhaitable.

(1) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, série B, 228, 1938, p. 49-146.
(2) *Proc. Zool. Soc.*, Londres, 1925.
(3) *Ann. Pal.*, 1952, p. 65-67.
(4) KUNGL, *Svenka, Vetenskapsakad. Handl.*, 3e série, 24, n° 4, 1947, p. 1-40.
(5) KUNGL, *Svenka, Vetenskapsakad. Handl.*, 3e série, 24, n° 3, 1947, p. 3-195.

PÉDOLOGIE. — *Influence de la fermentation d'une litière végétale sur la dynamique du fer dans un sol en place.* Note de M. **Lucien Turc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une litière de débris végétaux a permis d'obtenir au laboratoire puis au champ des migrations de fer analogues à celles que l'on obtient avec des métabolites solubles. Les difficultés d'abord rencontrées au champ proviennent des conditions de circulation de l'eau et d'aération; elles soulignent l'importance de ces facteurs dans le phénomène naturel.

On sait l'importance du régime de l'eau dans l'évolution des sols : aridité, lessivage, hydromorphie, dominent la dynamique des principaux groupes de sols du globe, et impriment leur marque aux caractères de ces sols. Les phénomènes d'hydromorphie en particulier, qui se manifestent lorsqu'une partie au moins du profil est gorgée d'eau durant au moins plusieurs mois par an, produisent des profils caractéristiques car ils exercent une action décisive sur l'évolution de certains constituants du sol. Les observations faites dans la nature ont une interprétation incertaine si elles ne sont pas confrontées avec des résultats expérimentaux, c'est pourquoi

Bétrémieux a analysé ces phénomènes au laboratoire; ses résultats les plus frappants concernent l'évolution du fer [1], il a montré que cet élément est mobilisé lorsque des fermentations rendent le milieu réducteur, deux conditions doivent donc être remplies simultanément : humidité suffisante et présence de métabolites. Il a d'abord utilisé des métabolites solubles comme le glucose; dès ce moment, les effets obtenus ressemblaient à ceux qu'on observe dans le milieu naturel : gleyification, formation d'alios, mais les conditions d'obtention étaient très artificielles. Il s'est rapproché des conditions naturelles de deux façons :

— En remplaçant les métabolites solubles par des matières végétales mêlées à la terre qui ont donné des effets analogues;

— En installant les expériences « au champ » : « des cylindres d'aluminium de 14 cm de diamètre, enfoncés de 10 cm dans le sol, délimitent des volumes de terre soumis à la percolation..., après quelques mois de traitement les profils expérimentaux (terre du cylindre et sous-sol) sont observés et analysés par couche » [2]. Les résultats de laboratoire ont été confirmés, des essais au champ conduits non pas avec des métabolites dissous mais avec de la luzerne mêlée à la terre ont donné quelques résultats concernant surtout l'action de la faune du sol; on a mis également en évidence l'évolution et la migration des matières organiques [3].

Il fallait préciser ces résultats, établir les conditions d'une évolution peu marquée, en fonction surtout de l'approvisionnement en eau et en métabolite. Puisque dans la nature la plupart des débris végétaux tombent à la surface du sol, nous avons généralement utilisé comme métabolite des matières végétales, non plus mêlées mais superposées à la terre soumise à l'expérience. Dans les premiers essais de la luzerne a été superposée à un échantillon d' « horizon B » (lœss décarbonaté pauvre en matière organique), dans une allonge verticale ouverte en haut et en bas; on versait de l'eau à la partie supérieure plusieurs fois par semaine, le liquide percolait à travers la luzerne puis à travers la terre et s'écoulait par l'orifice inférieur. Après quelques semaines une décharge de fer se manifesta par l'apparition de dépôts de rouille à l'orifice inférieur.

Des essais analogues « au champ » ont d'abord échoué. L'analyse décelait une légère modification des teneurs en fer facilement solubles, mais aucun effet n'était observable à l'œil. L'échec semblait dû au régime de l'eau; en effet :

— L'asphyxie qui permet la mobilisation du fer se produit facilement en allonge puisque la terre retient l'eau par capillarité jusqu'à en être gorgée, même lorsque le système reste très perméable;

— Au contraire, dans l'expérience au champ la terre se ressuie rapidement sur le terrain sous-jacent jusqu'à ce que son humidité atteigne la « capacité au champ », à ce stade le milieu est généralement bien aéré;

ainsi lorsque, en cours d'expérience, nous avons fait des sondages, nous n'avons pas observé de gleyification, ou bien, par exception, ce phénomène s'est produit sur une faible épaisseur (1 ou 2 mm de terre) et ne s'est maintenu que pendant quelques jours.

Afin de rendre le milieu plus réducteur, nous avons installé les essais sur un sous-sol très tassé, la terre mise en expérience a été gâchée en bouillie épaisse, mais surtout il a fallu augmenter les quantités d'eau apportées : alors qu'au laboratoire on apportait 7 mm par semaine, ici on atteint 20 mm (l'expérience dure pendant les cinq mois de la belle saison).

Dans ces conditions, au bout d'une ou deux semaines, le milieu s'imperméabilise de telle sorte que l'eau apportée stagne plusieurs jours à la surface; la couleur verdâtre du gley apparaît sur plusieurs centimètres d'épaisseur et persiste pendant plusieurs semaines.

Corrélativement avec ces manifestations d'asphyxie prolongée, nous avons observé en fin d'expérience des dépôts d'oxyde ferrique. Ces dépôts sont bien visibles dans tous les essais de la série, mais comme ils sont formés de faibles quantités de fer, certaines précautions doivent être prises pour les observer : on laisse sécher le cylindre d'horizon B, puis on le casse au marteau; les dépôts se trouvent sur des surfaces de rupture où ils forment des plages très minces de plusieurs centimètres carrés de surface, réparties au hasard. Rien de tel ne s'était produit les années précédentes. En grattant ces plages, on obtient un mélange d'horizon B et d'oxyde, riche en fer facilement soluble, par exemple quatre fois plus que les échantillons pris dans la masse du cylindre.

L'étude de ces derniers montre que la quantité de fer facilement soluble s'est accrue dans la moitié supérieure des cylindres, ce qui est peut-être lié à la présence de sulfures observés en surface au cours de l'expérience. La moitié inférieure des cylindres est généralement appauvrie, ainsi que l'horizon B situé au-dessous des cylindres. Les gains ou pertes intéressent environ 1/10e du fer facilement soluble, soit environ le triple de ce qu'on avait observé l'année précédente.

D'autres mesures, par contre, n'ont montré que de faibles différences entre les échantillons traités cette année et ceux traités les années précédentes.

L'enrichissement en matière organique s'est produit de préférence sous les cylindres, ce qui n'apparaissait pas l'année précédente; par contre, en 1956, l'enrichissement en ammonium avait gagné plus profondément qu'en 1957. L'appauvrissement en calcium est général, mais plus accusé dans la moitié inférieure des cylindres où il coïncide plus ou moins avec la valeur minimum du pH. Le pH s'est accru (de 0,5 à 1 unité) dans la partie supérieure des cylindres; au contraire, leur partie inférieure et

l'horizon B sous-jacent sont acidifiés; ces variations de pH semblent liées aux enrichissements en ammonium et aux appauvrissements en calcaire.

Signalons enfin qu'on observe parfois dans l'échantillon, surtout sur les parois de petites cavités, des dépôts calcaires bien cristallisés, de l'ordre du milligramme.

Dans d'autres expériences la luzerne, pulvérisée, était mêlée à l'horizon B. Ici encore ce n'est qu'avec des arrosages atteignant 20 mm par semaine que s'est produite une asphyxie prolongée (stagnation de l'eau en surface, gleyification). Dans un de ces essais le mélange luzerne-horizon B du cylindre reposait non pas sur un lit d'horizon B, mais sur du sable de Fontainebleau, ce qui a permis d'obtenir et d'observer un alios en miniature formé dans le sable, immédiatement sous le cylindre; c'est une plaque horizontale dont l'épaisseur est d'environ 1 mm, la surface de près de 165 cm^2 (celle de la base du cylindre); on a vérifié que c'est un mélange d'oxyde de fer et de sable (environ 3 de Fe pour 1000 de sable).

En conclusion, les mobilisations de fer obtenues avec des métabolites solubles peuvent être reproduites avec une litière végétale reposant sur le sol. Le syndrome ressemble à ce qu'on observe dans le milieu naturel, par exemple dans les prairies humides, où les conditions du sous-sol maintiennent le milieu gorgé d'eau pendant plusieurs mois. Les difficultés rencontrées pour obtenir un milieu asphyxiant montrent que le type d'évolution du fer (et probablement des matières organiques) qui se produit ici n'apparaîtra pas dans un sol bien drainé; c'est le cas, même sous des climats très pluvieux, des sols auxquels leur situation topographique et leur structure assurent une bonne aération. Le milieu possède une certaine stabilité, une certaine inertie, ces sols deviennent difficilement asphyxiants; par contre, lorsqu'un milieu a évolué vers l'asphyxie, son amélioration demande souvent de longs efforts.

(1) *Ann. Agr.*, 1951, p. 193-295.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2257.
(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2552.

(*Laboratoire des sols, C. N. R. A., Versailles.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Analyse expérimentale des caractères morphologiques de quelques Linaires*. Note (*) de Mme **Marguerite Champagnat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Sur certaines Linaires l'épicotyle est condamné à une vie végétative et brève par les rameaux hypocotylaires vigoureux, florifères et spécialisés par leur port, leur phyllotaxie et leur forme foliaire. Or on peut provoquer sa floraison en supprimant cette dominance et montrer que la forme des feuilles est seule indissolublement liée à l'état floral. Phyllotaxie et port sont des manifestations de la vigueur.

On sait (1) (2) que, sur de nombreuses Linaires [*L. striata* D. C., *bipartita* Willd., *reticulata* Desf., *spartea* (L) Hoffmsg et L., *Chalepensis* (L) Miller] la reproduction sexuée est assurée uniquement par certains rameaux hypocotylaires, alors que l'épicotyle reste végétatif et se dessèche précocement. De plus, les caractères morphologiques de ces deux types de pousses sont différents (3) : les tiges non florifères ont un port rampant, des feuilles larges et courtes, insérées sur deux hélices foliaires. La floraison va au contraire de pair avec un port dressé dès l'origine, avec des feuilles longues et étroites et un nombre d'hélices foliaires égal ou supérieur à trois.

Nous avons cherché à préciser par l'expérimentation la valeur de ces critères. Nous avons donc tenté de faire fleurir des épicotyles normalement condamnés à mort, afin d'observer les modifications éventuelles associées à l'apparition des premières fleurs. Partant de l'hypothèse que le comportement si spécial de ces pousses était dû à des inhibitions exercées par les hypocotylaires vigoureux, nous avons tenté de soustraire ces pousses à ces corrélations par trois méthodes :

1° repiquage des plantules sur terreau : on augmente ainsi la vigueur générale de chaque individu et on peut atteindre le but recherché, puisqu'un excès de vigueur lève certaines inhibitions (4);

2° ablation des rameaux hypocotylaires dès leur apparition et durant toute la période de végétation;

3° bouturage des jeunes épicotyles qui sont ainsi totalement séparés des autres parties de la plante.

Nous présentons ici quelques résultats obtenus avec les *L. bipartita* et *L. Chalepensis* : leur comportement peut servir de type pour toutes les espèces mentionnées ci-dessus.

1. *Repiquage des plantules.* — A. Si les conditions optimales sont réalisées (5), le comportement de la *L. bipartita* semble à première vue confirmer entièrement les hypothèses initiales : malgré la présence de nombreux hypocotylaires l'épicotyle reste dressé et fleurit, le plus souvent avant eux. En même temps ses feuilles, initialement opposées décussées, deviennent verticillées par trois ou quatre. Enfin, au fur et à mesure où l'on se rapproche de la grappe florale, les limbes sont plus longs et plus étroits. *Avant sa mise à fleurs l'épicotyle qui manifeste des caractères de vigueur, a donc acquis tous les caractères d'un hypocotylaire florifère.*

B. Cependant la portée générale de cette conclusion peut être mise en doute, car la *L. Chalepensis* réagit très différemment : quels que soient le mode de culture et la vigueur générale des plantes, l'axe épicotylé reste végétatif et rampant. Il garde ses feuilles larges et courtes et se dessèche au bout de quatre à six semaines.

2. *Ablation des rameaux hypocotylaires.* — A. Sur la *L. bipartita*, si la

vigueur de la plante est suffisante, le résultat est le même qu'après repiquage en milieu très favorable.

Si les conditions sont moins bonnes (culture sur sable, semis trop denses, températures trop élevées, etc.) on obtient toujours la floraison, mais les changements morphologiques qui l'accompagnent ne sont plus exactement les mêmes : la multiplication des hélices foliaires ne se produit notamment pas et de nombreuses tiges demeurent prostrées. On observe cependant toujours le changement de forme des feuilles. *En somme seul ce dernier caractère reste lié à la mise à fleurs. Le port et la phyllotaxie sont plutôt des manifestations de la vigueur.* Dans le cas du repiquage, seule cette vigueur permettait d'échapper à la dominance hypocotylaire; aussi semblait-elle indispensable à la floraison. Les ablations qui annulent cette dominance sans augmenter obligatoirement la vigueur, permettent au contraire d'observer l'apparition de fleurs sans autre modification que celle de la forme des limbes.

B. Le comportement de la *L. Chalepensis* confirme cette manière de voir : de nombreux épicotyles fleurissent, mais ils restent rampants et gardent leur phyllotaxie initiale. Cette fois encore pourtant le rapport de la longueur à la largeur des limbes est modifié dans le sens attendu.

Il est d'ailleurs certain que l'apparition des fleurs sur les épicotyles de cette espèce est nettement plus difficile que sur ceux de la *L. bipartita* : certains (10 à 20 % suivant les années) meurent avant toute transformation, bien qu'ils aient initié de nombreuses paires de grandes feuilles. De plus, les premières fleurs sont souvent anormales : leur corolle est petite, verdâtre; elle ne s'épanouit pas; l'ovaire, très réduit, produit peu de graines. Au contraire, leur calice est anormalement développé. Si on considère avec Plantefol ([7]) que la nature du calice est différente de celle des autres parties de la fleur, on peut dire qu'à la base de l'inflorescence les caractères végétatifs sont favorisés et les caractères floraux mal explicités. On peut conclure du même coup que le repiquage s'est révélé incapable de surmonter cette forte tendance par suite de l'insuffisance de la levée d'inhibition qu'il réalise.

3. *Boutures d'épicotyles.* — Les pousses obtenues par cette technique fleurissent toujours quelle que soit l'espèce. Mais elles restent longtemps faibles ou plus exactement les premières fleurs sont déjà apparues au moment où le système radiculaire atteint un développement assez important. On a une fois encore *floraison sans vigueur* et il devient possible de séparer les caractères liés à cette vigueur et ceux qui restent associés à la reproduction sexuée. *Or seule la forme foliaire subit la variation signalée*; il est donc certain qu'elle est la seule à appartenir au dernier type.

Nous pouvons donc conclure que :

1° L'épicotyle de nombreuses Linaires est soumis à une inhibition

intense de la part des rameaux hypocotylaires vigoureux qui, dans la nature, assurent la reproduction sexuée des plantes. *Fait original, cette inhibition est aussi cause de la vie purement végétative de ces pousses.*

2° Sa floraison est toujours liée à la transformation de la forme des feuilles.

3° Au contraire les autres caractères morphologiques observables sur les tiges hypocotylaires n'apparaissent sur les épicotyles de la *L. bipartita* que si on augmente suffisamment la vigueur des plantes. Si l'on veut étendre aux hypocotylaires les conclusions de l'étude des épicotylaires, on pensera qu'*un hypocotylaire tire l'ensemble de ses caractères à la fois de sa vigueur naturelle et de son aptitude à la floraison.*

Il existe aussi des espèces (*L. Chalepensis*) sur lesquelles on ne réussit jamais à les faire apparaître, sans doute à cause d'une spécialisation très poussée des épicotyles, qui rend leur inhibition extrêmement facile et accentue leur aptitude à la floraison.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) W. Rauh, *Nova Acta Leopoldina N. F.*, 4, 1937, p. 1.

(2) M. Champagnat, *Mém. Soc. Bot. Fr.*, 1950-1951, p. 116.

(3) M. Champagnat, *Mém. Soc. Bot. Fr.*, 1952, p. 167.

(4) P. Champagnat, *Rev. Cytol. et Biol. Végét.*, 1954, p. 1.

(5) Une température assez faible et une forte humidité du sol sont nécessaires un mois durant après le repiquage. Ces conditions ont été réalisées naturellement au Jardin Botanique de Strasbourg en 1953 et à Clermont en 1958. Nous avons pu également les reproduire dans des chambres à éclairage artificiel partiellement climatisées (6).

(6) M. Champagnat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2979.

(7) L. Plantefol, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 9, 1946, p. 35.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la gibberelline sur différents types de tissus végétaux cultivés* in vitro. Note de M. **Georges Netien**, présentée par M. Raoul Combes.

La gibberelline provoque des réactions différentes suivant le type de culture et selon l'apport exogène d'auxine. Le tissu tumoral de scorsonère paraît peu sensible.

Nous avons publié (1) nos premiers résultats relatifs à l'action de la gibberelline sur la prolifération *in vitro* du parenchyme vasculaire de tubercule mûr de topinambour (var. fuseau) et montré que cette substance ne peut déclencher la croissance de ce tissu.

Il nous a paru intéressant de rechercher la réponse sur différents types de culture concourant ainsi à la connaissance de son mode d'action.

Récemment L. G. Nickell [2] a obtenu sur culture de Crown-gall d'*Helianthus annuus*, tige de *Vinca rosea*, *Nicotiana tabacum* et *Melilotus officinalis*, à la dose de 10 mg/l, des inhibitions après 4-8 semaines pour les deux premiers et une stimulation de la croissance après 8 semaines pour les deux derniers. Une culture normale de racine de *Melilotus officinalis* fut également stimulée. C. A. Schroeder et C. Spector [3] sur culture de mésocarpe de *Citrus medica* en l'absence d'acide indole acétique (AIA) obtiennent une accélération à 5 mg/l.

Nous nous sommes adressé à des souches cultivées depuis plusieurs années de Crown-gall de Scorsonère, à des tiges de Ronce et des racines de Carotte, puis au matériel prélevé en hiver de tubercule de topinambour (var. fuseau) additionné de différentes substances hormonales. Des explantats d'un poids moyen initial (environ 100 mg) sont placés aseptiquement dans le milieu de culture comprenant : sels minéraux (Heller) glucose 5 %, gélose 1 % et des doses variables de 1 à 50 mg/l de gibberelline incorporée après autoclavage. La durée de culture est variable, les hormones sont ajoutées d'après le type de tissu, afin de multiplier les réponses qui ont été appréciées en fonction du poids final. La moyenne est calculée sur 12 tubes par concentration.

Gibberelline.

		Crown-gall Scorsonère, culture, 60 jours sans AIA.	Ronce, culture, 60 jours sans AIA.	Carotte, culture, 60 jours avec AIA 3.10^{-7}.	Topinambour culture, 70 jours avec NA 3.10^{-7}.	Topinambour culture, 30 jours avec 2-4 D 3.10^{-7}.
Témoin	Poids final (mg).....	712	1 005	604	1 263	603
	Accroissement (%)...	0	0	0	0	0
1 mg/l	Poids final (mg).....	644	674	560	1 348	268
	Accroissement (%)...	− 9	−32	− 7	+ 6	+ 3
10 mg/l	Poids final (mg).....	593	745	514	1 368	611
	Accroissement (%)...	−17	−25	−14	+ 6	0
50 mg/l	Poids final (mg).....	620	669	312	1 456	640
	Accroissement (%)...	−12	−33	−48	+15	+ 5

L'examen de ce tableau montre :

— que la gibberelline exerce une action inhibitrice sur l'ensemble des cultures de Scorsonère, Ronce et Carotte, au cours d'une période de deux mois. Ces résultats étant obtenus pour le dernier matériel avec une concentration en acide indole acétique de 3.10^{-7}.

— Le parenchyme vasculaire de tubercule de topinambour, contrairement à nos premiers résultats portant sur A. I. A., n'est plus inhibé mais présente une croissance relativement identique au témoin lorsque sont ajoutées dans le milieu des hétéroauxines.

— L'examen microscopique des cultures révèle avec l'acide α-naphtyl acétique à 3.10^{-7} (NA), un développement important de la rhizogénèse, accrue avec la gibberelline, en même temps qu'un développement irrégulier des cals.

— L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) n'a pas d'action en présence de gibberelline.

Il s'en suit que les réponses obtenues avec la gibberelline dans la culture des tissus *in vitro* paraissent très différentes, les tissus de Crown-gall étant peu sensibles. L'explication peut être trouvée dans le fait, récemment établi par R. C. Nickell (4), que dans les cultures de tissus existent des substances à action « type gibberelline » dont la proportion varie suivant l'origine. Un apport exogène modifie nécessairement la croissance.

(1) G. Netien, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2732.
(2) L. G. Nickell, *Nature*, 181, 1958, p. 499-500.
(3) C. A. Schroeder et C. Spector, *Science*, 126, 1957, p. 701.
(4) L. G. Nickell, *Science*, 128, n° 3.315, 1958, p. 88-89.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Échange spécifique de l'ion rubidium dans les racines d'Orge*. Note de Mlle **Myriam Shealtiel**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il existe dans les racines d'Orge ayant absorbé du ClRb, une quantité de rubidium spécifiquement échangeable par des ions alcalins. Cette quantité est fonction de la température et de la concentration du milieu d'absorption. Elle peut, dans certaines conditions, passer à l'état non échangeable. Les relations d'un système de Donnan, relatives à l'échange d'ions monovalents et bivalents, ne s'appliquent pas dans ce cas.

Dans une Note précédente, nous avons étudié quelques expériences de désorption dans l'eau de l'ion Rb^+ absorbé par les racines. Dans la présente Note, nous publions des résultats d'expériences parallèles dans lesquelles nous avons employé des solutions salines comme milieu de désorption.

Technique. — La technique est la même que celle décrite (1).

Après une période d'absorption dans des solutions de ClRb radioactif, les racines d'Orge sont rapidement lavées à l'eau et mises à désorber dans des solutions de sels non radioactifs. L'accroissement de radioactivité de ce liquide nous permet de calculer la quantité de Rb désorbée.

Nous employons les abréviations suivantes : Rb_{eau} : Rb désorbé dans l'eau; Rb_{ClRb} : Rb désorbé dans une solution de ClRb; $Rb_{échan}$: Rb échangeable, correspondant à la différence entre les quantités de Rb_{ClRb} et Rb_{eau}.

Résultats. — A. *Désorption dans des solutions de* Cl_2Ca. — Les mêmes quantités de rubidium sont apparemment désorbées dans le Cl_2Ca et dans l'eau (exp. n° 1 du tableau). Lorsque la désorption a lieu à température

élevée, il y a, comme dans le cas où le milieu de désorption est l'eau, réabsorption du rubidium désorbé en fonction du temps (exp. n° 2).

B. *Désorption dans des solutions de* ClK *et de* ClRb. — La quantité désorbée est toujours supérieure à celle désorbée dans l'eau (exp. n° 3).

N° de l'expérience.	Conditions d'absorption.			Conditions de désorption.			µe de Rb désorbés par gramme de racines fraîches		µe de Rb échangeable par gramme de racines fraîches.
	Conc. (me/l).	Temp. (°C).	Temps. (mn).	Solution de désorption.	Temp. (°C).	Temps. (mn).	dans eau.	dans sel.	
1	1	30	210	20 Cl_2Ca	1-2	60	1,90	1,75	0,15
	10	30	210	40 »	1-2	60	4,44	4,51	0,07
2	1	30	180	20 »	30	30	–	0,67	–
	1	30	180	20 »	30	90	–	0,44	–
	10	30	180	40 »	30	30	–	3,42	–
	10	30	180	40 »	30	90	–	1,03	–
3	1	30	210	20 ClRb	1-2	60	1,90	3,30	1,40
	10	30	210	40 »	1-2	60	4,44	6,97	2,53
	10	30	210	40 »	30	60	–	7,35	–
	10	30	210	40 ClK	1-2	60	–	7,05	–
4	1	25	80	20 ClRb	1-2	60	2,07	3,3	1,23
	1	0	80	20 »	1-2	60	0,455	1,05	0,595
5	5	25	180	25 »	1-2	60	2,3	4,84	2,54
	5	25	180	Eau puis 25 ClRb	21 / 1-2	60 / 60	0,389	1,03	0,641

(*) Les accolades indiquent deux temps différents d'une même expérience.

La forme de la courbe de désorption en fonction du temps est la même que celle de la courbe d'absorption du rubidium désorbable (obtenue après 30 mn de désorption pour des temps d'absorption variables). Nous observons deux phases : une rapide pendant les premières 15-20 mn, et une phase lente qui dure au moins 1 h. Ce même phénomène avait été constaté pour la désorption dans l'eau [1].

Les quantités de $Rb_{échan}$ dépendent de la concentration (exp. n° 3) et de la température d'absorption (exp. n° 4).

L'expérience suivante (exp. n° 5) montre que le rubidium échangeable perd progressivement sa faculté d'être échangé. Après une période d'absorption, une partie des racines est mise à désorber dans de l'eau et dans une solution de ClRb à 1-2°. Une autre partie est d'abord placée dans de l'eau à température du laboratoire et puis mise à désorber dans les mêmes conditions que précédemment. La quantité de $Rb_{échan}$ est diminuée par ce traitement.

Ces résultats apportent un élément nouveau au problème des ions échangeables. Les vues les plus courantes sur ce sujet sont que « les racines se

comportent comme des échangeurs d'ions et montrent les affinités d'une série lyotropique commune à ces systèmes » (²) et que la relation déduite d'un système de Donnan :

$$\frac{M^{++} \text{ intérieur}}{M^{++} \text{ extérieur}} = \left(\frac{M^{+} \text{ intérieur}}{M^{+} \text{ extérieur}}\right)^2$$

peut expliquer l'échange d'ions de différentes valences.

La formule de Donnan implique donc que les ions monovalents sont toujours échangés par les divalents.

Or, nous avons trouvé un système d'échange dans lequel les ions monovalents (rubidium dans notre cas) ne s'échangent pas contre des ions bivalents, mais sont, par contre, échangés par d'autres ions monovalents de la même espèce (rubidium et potassium).

(¹) M. Shealtiel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 507.
(²) E. Epstein, *Annual Rev. Pl. Physiol.*, 7, 1956, p. 1.
(³) G. E. Briggs, *New Phytol.*, 56, 1954, p. 305.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'extrait humique sur le métabolisme azoté du végétal.* Note de Mme **Denise Blanc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'influence de l'extrait humique sur la nutrition minérale des végétaux a été mise en évidence par Chaminade (¹), et a fait l'objet de diverses publications (²), (³), (⁴), (⁵), (⁶).

Dans une étude sur l'influence de la nutrition minérale sur le développement relatif des parties aériennes et des racines du végétal, un traitement comportant l'addition d'extrait humique à la solution nutritive a fait apparaître une modification du métabolisme azoté de la plante, consécutive à ce traitement.

Matériel. — L'essai a été effectué sur une culture de *Dactylis glomerata* L., variété S II, cultivé sur sable et alimenté par une solution nutritive caractérisée par les concentrations suivantes en éléments majeurs :

K	7,0	NO_3	15,0
Ca	10,0	PO_4H_3	2,0
Mg	2,0	SO_4	2,0

exprimées en milliéquivalent par litre de solution nutritive.

Pendant les trois premières semaines de culture, tous les pots ont été arrosés avec la même solution nutritive. A cette date la moitié des pots de culture a reçu un complément de 2,8 mg d'extrait humique par litre

de solution nutritive, ce qui représente un apport négligeable d'éléments minéraux par rapport aux concentrations déjà présentes dans la solution. L'extrait humique provenait d'un fumier de vache traité selon la méthode Chaminade ([7]). La récolte a été effectuée deux semaines plus tard. Les parties aériennes sont coupées au niveau du collet, pesées et broyées. Les racines sont séparées du sable par immersion rapide dans l'eau, essorées, pesées et broyées. Les déterminations ont porté essentiellement sur les éléments minéraux et les différentes formes d'azote. Chaque traitement comportait quatre répétitions.

Résultats. — Comme l'a déjà signalé Chaminade, l'addition d'extrait humique à la solution nutritive se traduit par une augmentation significative de la production de matière fraîche. La constance du rapport parties aériennes/racines indique que cette augmentation est également répartie sur les racines et les parties aériennes. La composition minérale des racines n'est pas influencée par la présence d'extrait humique dans la solution nutritive. Par contre, au niveau des feuilles on enregistre une augmentation significative du taux du potassium de 11 % environ en présence d'extrait humique, résultat en accord avec les travaux de Blanchet ([8]). Les résultats des déterminations des différentes formes d'azote sont groupés dans le tableau suivant.

		Azote (*) % de matière sèche.					
	Extrait humique		Soluble.				
Échantillon.	(mg/l).	Insoluble.	NH_4.	NO_3.	Org.	Total.	Total.
Racines	0	1,36	0,023	0,20	0,34	0,56	1,92
	2,8	1,38	0,024	0,19	0,22	0,43	1,81
Probabilité p.p. d. s.	–	–	–	–	0,02	0,01	–
	–	–	–	–	0,11	0,08	–
Parties aériennes	0	2,33	0,036	2,16	0,37	2,57	4,90
	2,8	2,40	0,029	2,06	0,12	2,21	4,61
Probabilité p. p. d. s.	–	0,05	0,01	–	0,05	0,05	–
	–	0,06	0,005	–	0,24	0,21	–

(*) Moyenne de quatre répétitions.

La présence d'extrait humique dans la solution nutritive détermine une légère diminution de l'azote total. L'azote insoluble varie peu, seul l'azote soluble, et plus précisément la fraction organique de l'azote soluble, diminue très sensiblement. L'examen de la distribution relative des différentes formes d'azote permet de localiser l'action de l'extrait humique dans le métabolisme azoté de la plante : En effet, les proportions relatives des formes minérales (ammoniacale et nitrique) et des formes organiques (soluble et insoluble) restent inchangées, que la solution nutritive contienne ou non de l'extrait humique. Par contre, l'équilibre des formes

soluble et insoluble de l'azote organique subit des modifications sensibles du fait de l'introduction d'extrait humique dans le milieu. Celui-ci détermine une diminution significative de l'azote organique soluble au bénéfice de l'azote organique insoluble. L'azote organique soluble qui représente 13,75 % de l'azote organique total, dans les parties aériennes de *Dactylis* cultivé avec une solution nutritive ne renfermant pas de colloïdes humiques, ne constitue plus que 4,75 % de l'azote organique total quand la solution nutritive renferme de l'extrait humique. Une différence de même ordre est observée au niveau des racines.

Dans les conditions de notre expérience, c'est-à-dire pour un taux élevé d'azote nitrique dans la solution nutritive, l'addition d'une faible quantité de colloïdes humiques à cette solution, modifie de façon sensible le métabolisme azoté de la plante. L'hypothèse d'une action enzymatique de l'extrait humique dans le métabolisme des protéines pourrait être envisagée.

(1) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1486.
(2) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 878.
(3) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Ann. Agr.*, 1953, p. 399.
(4) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 119.
(5) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1768,
(6) R. CHAMINADE et R. BLANCHET, *Ann. Agr.*, 1956, p. 945.
(7) R. CHAMINADE, *Ann. Agr.*, 1946, p. 119.
(8) R. BLANCHET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2418.

[*Station Agronomique d'Antibes* (*I. N. R. A.*)]

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Virulence cryptogamique simultanée vis-à-vis d'un végétal et d'un insecte*. Note de M. **CONSTANTIN VAGO**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une souche de *Fusarium moniliforme* s'est montrée virulente dans certaines conditions aussi bien pour un végétal : le maïs, que pour un Insecte parasite du maïs : la pyrale.

Le rôle écologique et les conséquences économiques des maladies microbiennes sont étroitement liées à la spécificité des agents pathogènes. Le pouvoir pathogène d'une souche bactérienne ou cryptogamique s'étend le plus souvent sur une ou plusieurs espèces hôtes et, dans certains cas, sur un grand nombre d'entre elles. Il est, par contre, rare qu'il affecte à la fois des organismes phylogénétiquement très différents.

Nous avons cependant eu l'occasion de suivre un tel cas relatif à l'action pathogène d'un Hyphomycète vis-à-vis de certains végétaux et animaux.

En effet, dans les tiges et épis de maïs atteints de *Fusarium moniliforme* Scheld [*Gibberella fujikuroi* (Saw.) (¹), (⁶)], nous avons plusieurs fois observé des larves de *Pyrausta nubialis* Hbn. (*Lepidoptera*) dont les symptômes pathologiques consistaient en l'immobilité d'une partie du corps et en l'apparition fréquente de taches mélanisées.

A l'examen histologique, les lésions d'une mycose ont été reconnues et le point de départ de l'extension du mycélium, à travers l'hémolymphe et le tissu adipeux, a pu être localisé près d'une tache de mélanisation.

Les hypha internes ont donné sur milieu Sabouraud ou sur extrait de malt, la culture pure de *F. moniliforme*.

La souche isolée, mise en contact avec les plantes de maïs selon la technique de Messiaen et Lafon (²) a provoqué jusqu'à 70 % d'infection entre l'épi et les spathes et une contamination inférieure à 5 % sur la tige et les surfaces découvertes de l'épi.

Sur larves de pyrale l'injection sous-cutanée d'une suspension de culture amène le déplacement progressif des fragments mycéliens dans l'hémolymphe avec l'évolution au bout de 15 à 17 jours d'une mycose généralisée avec phagocytose.

Le contact avec l'épiderme intact de la pyrale ne détermine que rarement l'apparition d'un point mycélien localisé. Cependant, entre les segments, les chances de réussite sont accrues.

Par contre, l'infection de blessures cutanées en voie de mélanisation provoque, au bout de 7 à 9 jours, une mycose localisée autour du point d'infection. Cette localisation persiste et au bout de 7 à 10 jours se poursuit par un envahissement mycélien généralisé.

Enfin, l'infection par voie buccale a donné quelques cas de lésions du tube digestif décelées par l'histopathologie.

Le complexe d'infection a été étudié en plaçant des larves de *Pyrausta* saines et blessées entre l'épi et les spathes de maïs préalablement infectés. Environ 20 % des larves furent atteintes de mycose à *Fusarium* dont la plupart étaient celles blessées préalablement.

Ces observations montrent que certaines souches de *Fusarium moniliforme* ont un effet pathogène vis-à-vis d'un végétal, le maïs et d'un insecte, *Pyrausta nubialis*. Leur virulence est en rapport étroit avec l'enchaînement de facteurs favorisant la « prise » du mycélium et la pénétration de celui-ci, aussi bien chez le végétal (microclimat, blessure) que chez l'Insecte (blessure, plis intersegmentaires). De telles souches sont susceptibles, après une période de localisation, de provoquer chez la pyrale des mycoses généralisées.

Toutes les souches de la même espèce cryptogamique ne semblent pas douées d'effets comparables. Plusieurs isolements provenant de maïs ou

d'autres végétaux sont restés sans effet vis-à-vis des larves de pyrale; et d'autres n'ont produit que des infections localisées.

Ce phénomène étant susceptible d'apporter d'abord une explication sur l'origine ou sur l'apparition localisée de certaines maladies d'insectes ([3]), ([5]) et de présenter ensuite un aspect des relations d'équilibre pathologique dans un complexe : végétal-insecte parasité ([4]), sera étudié plus en détail en collaboration avec des spécialistes de pathologie végétale et de pathologie entomologique.

([1]) M. GAUDINEAU et C. M. MESSIAEN, *Ann. Épiphyties*, 5, 1954, p. 273.
([2]) C. M. MESSIAEN et R. LAFON, *Ann. Amélioration Plantes*, 3, 1956, p. 387.
([3]) R. MORQUER et F. NYSTERAKIS, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 79, 1944, p. 281.
([4]) C. VAGO, *Com. Ser. Internat.*, éd. sp., 1956.
([5]) C. VAGO et J. NICOT, *Rev. Mycol.*, 19, 1954, p. 255.
([6]) R. K. VORHEES, *Phytopathology*, 23, 1933, p. 268.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Laboratoire de Cytopathologie, Alès.*)

ENTOMOLOGIE. — *Rôle attractif de certains composants des oléorésines à l'égard des Scolytidæ des résineux.* Note de M. **CONSTANTIN CHARARAS**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nos précédents travaux sur les Scolytides nous ont amené à constater que les Conifères exercent un pouvoir attractif variable sur diverses espèces de Scolytides. Les Scolytides parasites primaires peuvent attaquer les arbres en pleine sève alors que les parasites secondaires s'adressent aux arbres en déséquilibre physiologique ou aux troncs fraîchement abattus. Nos recherches sur ce point nous permettent de conclure qu'outre l'état de santé de la plante-hôte, les composants des oléorésines jouent un rôle considérable dans la détermination de cette attractivité.

Toutes nos expériences en laboratoire ont été réalisées dans une très grande cage d'élevage où nous avons placé les troncs parasités libérant des insectes en essaimage en présence de pièges contenant les produits à éprouver. Dans ces conditions, les insectes peuvent effectuer des vols d'une ampleur suffisante pour que le choix de l'attractif intervienne dans les meilleures conditions.

Nous avons ainsi éprouvé simultanément une espèce qui peut devenir primaire, *Ips typographus* L., une espèce typiquement secondaire *Hylurgops palliatus* Gyll., et une espèce qui attaque les arbres en décomposition, *Dryocoetes autographus* Ratz.

1° L'α-pinène, le β-pinène et le terpinéol, nettement répulsifs à de fortes concentrations, se montrent attractifs lorsqu'ils sont très dilués,

la concentration optimale se situant entre 3 et 5 ‰ pour *Ips typographus* L., autour de 2 à 3 ‰ pour *Hylurgops palliatus* Gyll., et à 1 ou 2 ‰ pour *Dryocoetes autographus* Ratz. Cette différence s'explique par le fait qu'*Ips typographus* L. attaque les arbres en pleine sève où les substances sont naturellement plus concentrées.

2° Le pourcentage d'insectes attirés diminue notablement lorsque les insectes ont déjà effectué leurs morsures nutriciales.

3° Si l'on répète cinq fois l'expérience sur les mêmes insectes, le facteur d'accoutumance intervient pour repousser la limite de l'attractivité jusqu'aux concentrations voisines de 5 % dans le cas d'*Ips typographus* L.

4° En présence de bois d'épicéa frais, le pouvoir attractif des divers produits apparaît sensiblement réduit : 62 % d'*Ips* préfèrent le milieu naturel, 28 % seulement réagissent à l'action des produits et 10 % demeurent inactifs. Les produits retrouvent, par contre, leur plein effet lorsque les composants terpéniques de l'épicéa ont été dissous dans l'acétone.

5° Enfin, le mélange en proportions égales d'α-pinène à 3 ‰, β-pinène à 3 ‰ et terpinéol à 2 ‰ s'est avéré très actif à l'égard d'*Ips typographus* L., le nombre des insectes attirés atteignant 72 %. Mais l'adjonction à ce mélange de produits répulsifs extraits des Conifères (*n*-undécane, camphène et bornéol) fait tomber cette attractivité à 17 %.

6° L'acide abiétique, l'acide lévopimarique et la collophane n'exercent aucune attractivité, tandis que le *n*-undécane, le camphène et le bornéol sont nettement répulsifs.

Dans la nature, l'utilisation de pièges identiques nous a permis de vérifier dans divers peuplements mixtes (Abiès et Picéa) de Haute-Savoie, l'attractivité exercée par l'α-pinène, le β-pinène et le terpinéol.

Malgré la concurrence exercée par les arbres, les résultats se sont avérés nettement positifs et nous ont permis de contrôler l'époque et l'extension de l'essaimage.

L'ensemble de ces constatations autorise à penser qu'un Conifère devient attractif pour les Scolytides lorsque se produit, dans son activité végétative, un déséquilibre qui entraîne une exhalaison des substances normalement sécrétées. Ceci expliquerait qu'un arbre tout à fait sain ne soit que très rarement attaqué, en raison de la trop forte concentration des produits caractéristiques. Enfin, cette théorie permettrait d'attribuer à la composition chimique des oléorésines de chaque essence les préférences très nettes manifestées par de nombreux Scolytides à l'égard d'un genre botanique bien déterminé.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut national Agronomique, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *La cytologie de la parthénogenèse chez* Platynothrus peltifer (*Koch*) (*Acarien, Oribate*). Note de M. **Georges Taberly**, transmise par M. Albert Vandel.

Si l'existence d'une reproduction parthénogénétique chez un certain nombre d'Oribates est maintenant bien connue grâce, en particulier, aux travaux de Grandjean, l'étude cytologique de cette parthénogenèse n'a encore, à ma connaissance, donné lieu à aucune publication.

La parthénogenèse de *Platynothrus peltifer* (Koch), décelée par Grandjean [1] à la suite d'études de statistique sexuelle, fut démontrée par ce même auteur [2], au moyen d'élevages; il s'agit d'une parthénogenèse de type thélytoque.

J'ai reconnu que c'est chez l'adulte que doivent être recherchées les divisions de maturation ainsi que les premières divisions de segmentation. L'absence de tout critère permettant de déterminer le moment précis où s'effectue, en particulier, la maturation de l'oocyte, rend longue et difficile l'étude cytologique de la parthénogenèse. Une indication cependant est donnée par l'état de la femelle. Une femelle qui va pondre a son hystérosome distendu par les quelques œufs qu'elle renferme. Ces œufs sont à différents états de leur développement; les uns, prêts à être pondus, contiennent déjà l'ébauche d'une prélarve; d'autres sont en voie de segmentation, d'autres enfin, en cours de maturation. La ponte fournit donc indirectement un point de repère approximatif mais l'obtention des figures indispensables à la compréhension du mécanisme cytologique, nécessite l'examen d'un très grand nombre d'individus.

L'étude cytologique a été faite sur coupes sériées après fixation au Bouin-Duboscq-Brasil et coloration par la méthode de Feulgen.

La série des figures obtenues permet de tracer, du processus de régulation chromosomique, le film suivant :

Une première division de maturation a lieu à la périphérie de l'oocyte; elle comporte, à la métaphase (*fig.* 1; vue de profil) le nombre haploïde ($n = 9$) de chromosomes bivalents [3]. Cette cinèse est très fugace. Elle est suivie vraisemblablement d'une phase d'intercinèse car l'on voit les chromosomes se différencier à nouveau mais au centre même de l'oocyte; d'abord serrés, compacts, puis distincts, ils se disposent bientôt en une plaque métaphasique : les chromosomes, toujours en nombre haploïde, ont alors l'allure de diplocoques et s'ordonnent, en vue polaire, selon un cercle très régulier (*fig.* 2 et 3). L'anaphase de cette division, qu'on est amené à considérer comme représentant la deuxième division de maturation (en dépit de sa position centrale qui l'apparente plutôt à une première division de segmentation) éloigne l'une de l'autre deux couronnes de 9 chromosomes (*fig.* 4).

Je propose de donner à cette cinèse si particulière le nom de *mixocinèse* qui tient compte de son caractère hybride. La figure qui suit est une plaque équatoriale de 18 chromosomes occupant le centre de la cellule.

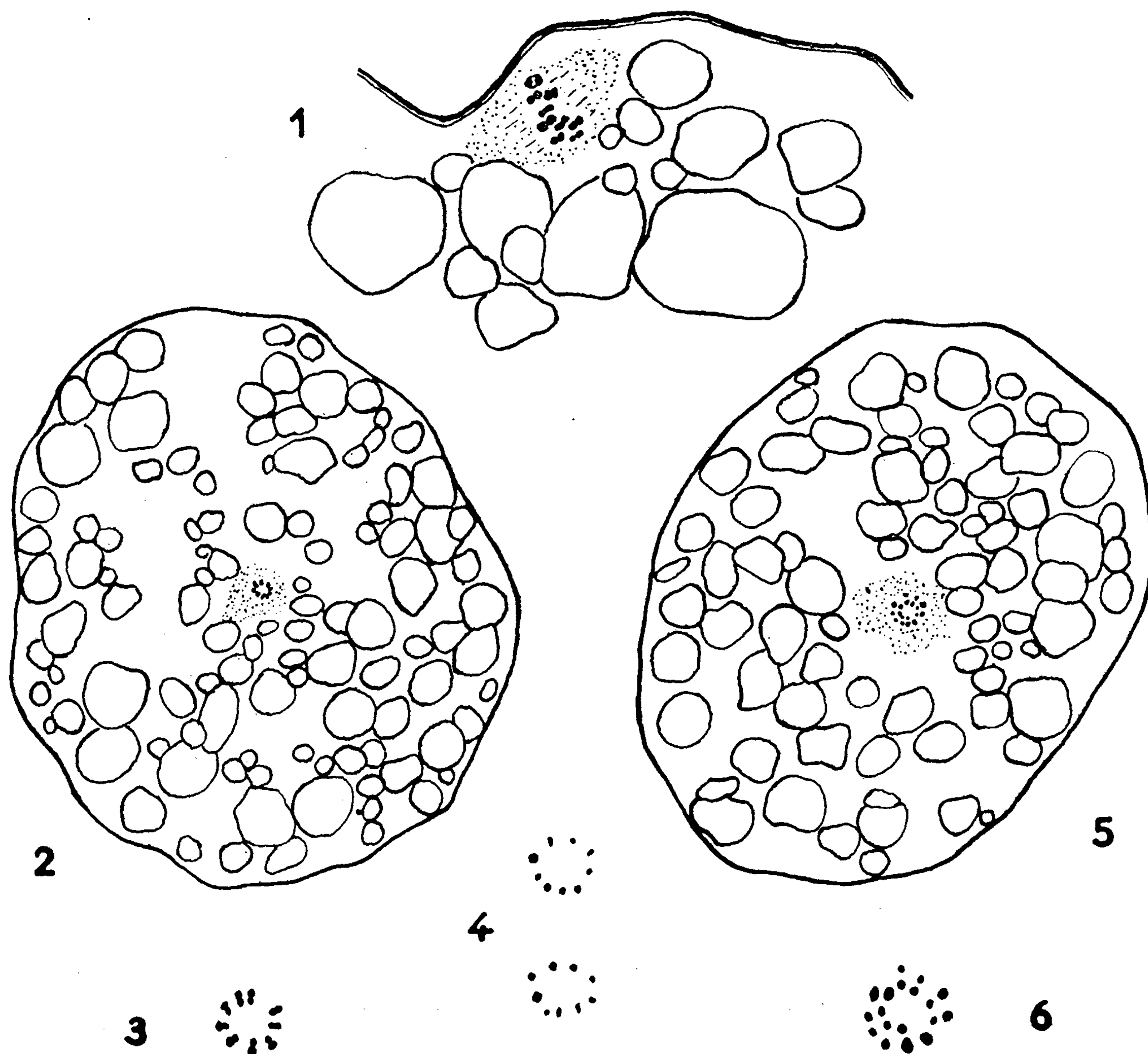


Fig. 1, 3, 4, 6 (× 2 220); fig. 2, 5 (× 730).

Les chromosomes, en vue polaire, ont un aspect punctiforme et s'ordonnent approximativement, selon deux cercles concentriques (*fig.* 5 et 6). C'est la métaphase de la première division de segmentation et le nombre diploïde se trouve rétabli. Il est logique de penser que ce rétablissement n'a pu être obtenu que par rapprochement des deux lots anaphasiques précédents dont l'un serait l'équivalent du deuxième globule polaire et l'autre du pronucleus.

L'anaphase de la première division de segmentation sépare deux groupes de 18 chromosomes, ces derniers ayant alors la forme de bâtonnets et la disposition anarchique qu'on retrouve dans les divisions de segmentation ultérieures.

(1) F. GRANDJEAN, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 463.

(2) F. GRANDJEAN, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 2e série, 29, no 1, 1947, p. 76-83.

(3) J'ai déjà donné, dans une précédente Note (G. TABERLY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3284) la valeur du nombre haploïde chez les mâles rarissimes qu'on rencontre dans cette espèce; cette valeur est identique à celle qu'on observe chez les femelles.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Stimulation-inhibition des neurones géants identifiables d'*Aplysia, *par l'anhydride carbonique.* Note de MM. **NICOLAS CHALAZONITIS** et **EIICHI SUGAYA**, transmise par M. Albert Policard.

Les somata géants d'*Aplysia* ont excitables par l'anhydride carbonique : la fréquence des potentiels d'action croît jusqu'à un maximum, l'évolution étant soit apériodique, soit périodique, selon le type du neurone examiné. L'excitation est suivie de la narcose carbonique, caractérisée par le déclin des pentes et de l'amplitude des biopotentiels, puis l'arrêt de l'activité.

La dérivation endocytaire de l'activité électrique portant simultanément sur deux neurones différents et identifiables d'*Aplysia faciata* (1), (2) fut effectuée après étalement du ganglion viscéral isolé, dans l'eau de mer, en chambre à gaz, à 20° C environ.

Les somata neuroniques se dépolarisent par l'anhydride carbonique. Une dépolarisation de l'ordre de 5 mV suffit pour établir l'activité rythmique des neurones initialement au repos, ou accroître la fréquence des neurones initialement autoactifs. On désignera cet effet primaire de l'anhydride carbonique comme stimulation carbonique et on pourra le comparer à l'« effet chémorécepteur » (3), (4) et aux effets excitants décrits sur certaines fibres nerveuses (5).

L'évolution ultérieure des dépolarisation et fréquence, durant l'action de l'anhydride carbonique, se développe en deux zones et s'avère particulière au type de la cellule examinée : cette évolution peut être apériodique (neurone type A) (*fig.* 1), ou périodique (neurone type B) (*fig.* 2). Ainsi : 1° au cours de la première zone de dépolarisation ultérieure, 5 à 10 mV, la fréquence de la cellule A croît et atteint un maximum (*fig.* 1); la fréquence de la cellule B évolue périodiquement, pendant que la dépolarisation est transitoirement interrompue par des phases de repolarisation réactive (*fig.* 2); 2° au cours de la dépolarisation consécutive, 10 à 20 mV, la fréquence de la cellule A diminue et s'annule (*fig.* 1); celle de la cellule B évoluera toujours périodiquement et ne s'annulera que plus tard, au cours d'une zone ultime de dépolarisation, de l'ordre de 20 à 40 mV. On désignera comme narcose carbonique l'effet aboutissant à l'annulation de la fréquence; il pourra être comparé à l'inhibition carbonique d'autres neurones (6).

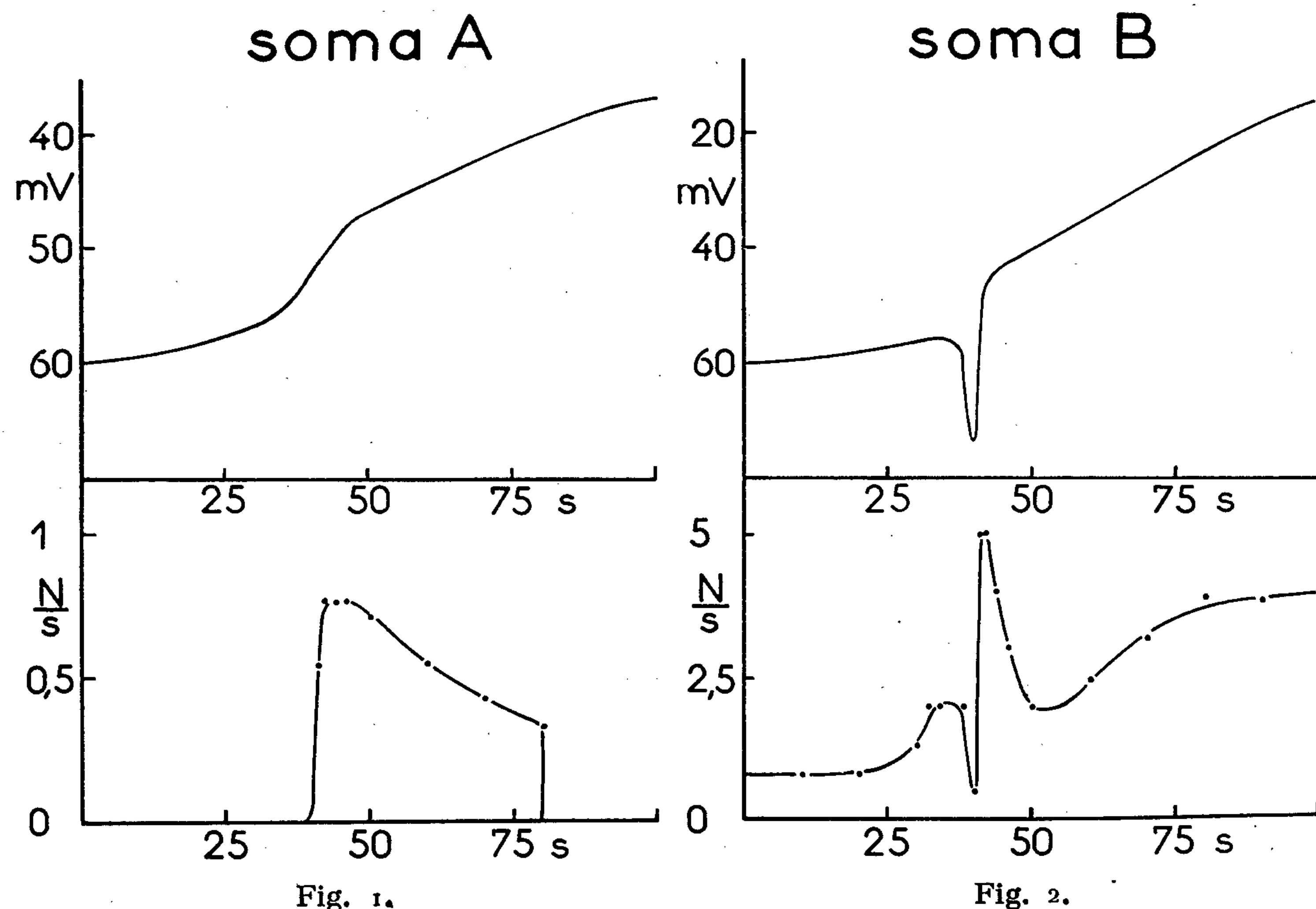


Fig. 1. — En fonction du temps d'action de l'anhydride carbonique, évolutions du potentiel de « membrane » et de la fréquence des pointes (« spikes ») du soma A identifiable sur le ganglion viscéral d'*Aplysia* et électrogénétiquement différencié. L'activité électrique des somata A et B (*fig.* 2) fut enregistrée simultanément, par double dérivation endocytaire. L'activité du soma A évolue apériodiquement. Il était ici initialement au repos.

Courbe supérieure : Évolution du potentiel de repos (en millivolts). Admission de l'anhydride carbonique au temps o.

Courbe inférieure : Évolution de la fréquence instantanée des pointes (inverse de la pseudopériode, exprimé en nombre de pointes par seconde).

Fig. 2. — L'activité du soma B enregistrée simultanément avec celle de A; elle évolue périodiquement en présence d'anhydride carbonique. Le soma B était initialement autoactif à la fréquence de 0,75 par seconde.

Courbe supérieure : Évolution du potentiel de repos, après l'admission de l'anhydride carbonique, au temps o.

Courbe inférieure : Fréquence instantanée des pointes.



Fig. 3. — Évolution du potentiel de pointe en présence d'anhydride carbonique. Soma Branchial, autoactif par groupes rythmés de pointes. Aux fins de comparaison, on reproduit ici la première pointe de groupe.

Les quatre enregistrements ont été alignés sur la même ordonnée, celle du potentiel de repos à l'état initial.

De gauche à droite :

— Première pointe de groupe, à l'état initial (soma dans l'oxygène);

— Première pointe de groupe, 25 s après admission de gaz carbonique;

— Après 40 s;

— 60 s après réadmission d'oxygène, récupération incomplète de l'amplitude et de la durée.

Échelles : 50 mV; 25 ms.

En outre, quel que soit le type du neurone examiné, il est à signaler que pendant l'action de l'anhydride carbonique :

a. la fréquence évolue approximativement comme la pente (dP/dt) de la dépolarisation;

b. les pentes, dV/dt, du potentiel de pointe (« spike ») diminuent par le double effet d'une diminution de son amplitude et d'un accroissement de sa durée (*fig.* 3).

La diminution des pentes de la pointe s'établit avant même le déclin de la fréquence mais, durant cette dernière phase, elle devient considérable. La même dépression fut aussi observée sur l'axone géant de *Sepia* [7].

Dans leur ensemble, ces effets carboniques sont réversibles par oxygène.

(1) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki-Chalazonitis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 161.

(2) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 122.

(3) C. Heymans, 19e *Congrès Internat. Physiol.*, Montréal, 1953, p. 59.

(4) Y. Zotterman, 19e *Congrès Internat. Physiol.*, Montréal, 1953, p. 44.

(5) J. Boistel, E. Coraboeuf et J. Guérin, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 53.

(6) H. Mamo, P. Laget, E. Sugaya et A. M. Monnier, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 392.

(7) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki, in *Microphysiologie* (*Colloque internat. du C. N. R. S.*, n° 67, 1955, p. 203).

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude* in vitro *du rôle de l'épiphyse dans l'excrétion d'hormones gonadotropes hypophysaires.* Note de Mme **Anne Moszkowska** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'antéhypophyse de Rat est capable d'excréter *in vitro* l'hormone gonadotrope stimulant la croissance et la maturité des follicules ovariens. Cette excrétion est très nettement diminuée en présence d'épiphyses. On constate que les antéhypophyses après avoir subi l'incubation en présence d'épiphyses sont plus riches en hormones gonadotropes que celles incubées seules.

Matériel et méthode. — Les lobes antérieurs des hypophyses de Rats mâles (150 à 200 g) sont mis en incubation pendant 3 h 30 mn selon la technique de Saffran [2], d'une part seuls et d'autre part en présence de broyat d'épiphyse de Rat fraîchement prélevées.

Ceci nous permet d'étudier :

I. Le pouvoir gonadotrope du liquide provenant de l'incubation :

A. des antéhypophyses :

— 32 demi-antéhypophyses sont incubées seules dans du milieu de Krebs-Ringer;

— 80 demi-antéhypophyses sont incubées avec un broyat de muscle de volume correspondant à celui des épiphyses B;

B. des antéhypophyses accompagnées du broyat d'épiphyses. Chaque hypophyse, prélevée rapidement après la décapitation est partagée en

deux, la première moitié est mise en incubation selon A, la seconde en incubation selon B.

II. Après ces deux modes d'incubation, les antéhypophyses A d'une part, B d'autre part, sont broyées et mises dans la solution de Krebs-Ringer de façon à permettre d'étudier leur contenu en hormones gonadostimulantes. 1,5 ml de cet extrait correspond à quatre antéhypophyses. L'animal test dans tous les groupes est la Ratte impubère de 21 jours (Wistar de Commentry).

1. Le pouvoir gonadotrope du liquide d'incubation de l'antéhypophyse. — A. 112 demi-antéhypophyses de rats mâles ont subi une incubation de 3 h 30 mn (pour 8 demi-antéhypophyses on met 1,5 ml de solution de Krebs-Ringer). Le liquide d'incubation est injecté sous la peau de 14 rattes de 21 jours à la dose de 0,5 ml par jour, pendant 3 jours. Le 5e jour compté à partir de la première injection, les animaux sont autopsiés.

Résultats. — Sur 14 femelles de 21 jours ayant reçu le liquide d'incubation A à la dose correspondant aux 4 antéhypophyses, 7 présentent l'ouverture vaginale le 4e ou 5e jour après la première injection. Dans 5 cas, les ovaires ont un poids supérieur de 25 à 30 % à celui des ovaires des femelles témoins du même âge. Le poids des tractus (cornes utérines et vagin) est augmenté de 20 à 30 % dans 11 cas sur 14. L'examen histologique des ovaires révèle une activation de la croissance folliculaire. On trouve de gros follicules dont plusieurs de 560, 600 et 630 μ avec un antrum complètement formé. La ponte ovulaire a eu lieu dans de très nombreux cas, souvent même dans les gros follicules le globule polaire a été expulsé.

Ainsi donc le liquide provenant de l'incubation de 8 demi-antéhypophyses contient une quantité suffisante de gonadostimulines pour provoquer l'ouverture vaginale chez 50 % de rattes traitées et dans tous les cas une croissance et une maturité folliculaires accélérées. Dans aucun ovaire des rattes ainsi traitées nous ne trouvons de corps jaunes. Il se peut que seul le facteur FSH ait été excrété en quantité appréciable dans le liquide d'incubation.

B. Ce groupe se compose de deux séries :

1° 64 demi-antéhypophyses (correspondant aux moitiés de la série A) sont incubées dans les conditions identiques aux hypophyses A, mais en présence d'un broyat de 96 épiphyses fraîches de rats (3 épiphyses pour une hypophyse);

2° 48 demi-antéhypophyses (correspondant aux moitiés de la série A) sont incubées dans les mêmes conditions, mais en présence d'un broyat de 120 épiphyses (5 épiphyses pour une hypophyse).

Les liquides d'incubation obtenus dans les séries 1 et 2 sont injectés à

des rattes de 21 jours à la dose journalière de 0,5 ml pendant 3 jours. Les animaux sont autopsiés le 5e jour.

Résultats. — Les 14 rattes du groupe B ont le vagin fermé jusqu'à la date d'autopsie. Les poids des ovaires et les poids des tractus (cornes utérines et vagin) diffèrent peu de ceux des témoins du même âge non traités. L'étude histologique des ovaires ne fait que confirmer ce résultat. Les ovaires de la première série ne contiennent que de petits follicules, seuls de rares follicules atteignent 400 à 420 μ. Dans la seconde série, les plus gros follicules n'ont que 350 μ.

Ainsi donc, en présence d'un broyat d'épiphyses fraîches les antéhypophyses excrétent moins d'hormones gonadotropes que lorsqu'elles sont incubées seules. Alors que 8 demi-antéhypophyses incubées seules pendant 3 h 30 mn dans la solution de Krebs-Ringer à 37° excrètent une quantité suffisante pour provoquer l'ouverture vaginale chez 7 rattes impubères sur les 14 traitées, les 8 demi-antéhypophyses correspondantes, incubées en présence d'au moins 3 épiphyses, n'excrètent plus la quantité suffisante d'hormones pour déclencher la maturité folliculaire et l'ouverture vaginale chez la Ratte impubère. Le liquide d'incubation de 8 demi-antéhypophyses et du broyat de 5 épiphyses est sans action sur la croissance folliculaire.

2. Le pouvoir gonadotrope des antéhypophyses après l'incubation. — A. Les 112 demi-antéhypophyses obtenues après l'incubation sont broyées et remises dans la solution de Krebs-Ringer de manière que 1,5 ml corresponde à 8 demi-antéhypophyses. 14 rattes de 21 jours reçoivent en injection sous-cutanée 0,5 ml de cet extrait par jour pendant 3 jours. L'autopsie est pratiquée le 5e jour.

Résultats. — Dans 11 cas sur 14, l'ouverture vaginale a lieu les 3e, 4e ou 5e jour du traitement. Dans tous les cas on note de très fortes réactions ovariennes, les poids des ovaires sont doublés et même triplés. Les poids des tractus augmentent de 20 à 30 % dans 11 cas. L'étude histologique des ovaires nous révèle la présence de nombreux gros follicules dont certains ont l'antrum complètement formé. Des corps jaunes en nombre variant de 1 à 8 sont présents dans tous les ovaires, mais leur taille ne dépasse jamais 840 μ. Ainsi les hypophyses ayant subi une incubation de 3 h 30 mn sont riches en hormones gonadotropes.

B. Ce groupe comprend deux séries :

1° 64 demi antéhypophyses ayant subi une incubation de 3 h 30 mn en présence de 96 épiphyses sont broyées et reprises par la solution de Krebs-Ringer. 1,5 ml de l'extrait obtenu correspond à 8 demi-antéhypophyses incubées avec 12 épiphyses;

2° 48 demi-antéhypophyses ayant subi une incubation identique mais en présence de 120 épiphyses, sont broyées et reprises par la solution de

Krebs-Ringer, 1,5 ml de l'extrait obtenu correspond à 8 demi-antéhypophyses incubées en présence de 20 épiphyses.

Huit rattes de 21 jours reçoivent en injection sous-cutanée 1,5 ml de l'extrait (1°), 6 rattes de 21 jours la même dose de l'extrait (2°) à raison de 0,5 ml par jour pendant 3 jours. L'autopsie a lieu le 5e jour.

Résultats. — 11 rattes sur 14, présentent l'ouverture vaginale les 3e, 4e ou 5e jour de traitement. Les poids des ovaires et des tractus des rattes ayant reçu l'extrait 1° (8 demi-antéhypophyses incubées avec 12 épiphyses) sont peu différents de ceux que nous avons obtenus avec l'extrait des antéhypophyses incubées seules. Par contre l'étude histologique de ces ovaires nous révèle une lutéinisation plus intense et la présence de très gros corps jaunes de 980 et même 1120 μ.

Les 6 rattes ayant reçu l'extrait 2° (8 demi-antéhypophyses incubées en présence de 20 épiphyses) présentent une réaction nettement plus intense. Dans cette série extrêmement homogène, tous les ovaires ont un poids supérieur de 50 % et 4 tractus sur 6 de 40 % à ceux obtenus dans le groupe correspondant traité par l'extrait préparé à partir des demi-antéhypophyses incubées seules. L'examen histologique de ces ovaires nous révèle une lutéinisation intense. Dans quatre cas, on ne voit plus que deux follicules de 300 à 400 μ parmi d'énormes corps jaunes. Ainsi les antéhypophyses qui ont incubé pendant 3 h 30 mn en présence des épiphyses et excrété moins de gonadostimulines que les hypophyses incubées seules ou en présence d'un tissu banal sont plus riches en hormones gonadotropes et tout particulièrement semble-t-il en facteur LH.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Vignon.

(2) M. Saffran et A. V. Schally, *Endoc.*, 56, 1955, p. 523.

(Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Facteur hypothalamique de décharge de l'hormone corticotrope : activité* in vivo *chez l'animal avec lésion hypothalamique ou blocage pharmacologique* (1). Note de MM. **Roger Guillemin**, **Buford Nichols** et **Harry Lipscomb**, présentée par M. Robert Courrier.

La fraction hypophysiotrope (fr. D), caractérisée antérieurement par son activité *in vitro*, stimule la décharge d'hormone corticotrope *in vivo* dans des préparations avec lésion hypothalamique ou blocage pharmacologique. Il y a parfaite correspondance entre les résultats obtenus *in vitro* et *in vivo*.

Nous avons rapporté antérieurement la purification par chromatographie et électrophorèse successives d'une fraction à activité hypo-

physiotrope (fr. D) obtenue à partir d'extraits hypothalamiques ou post-hypophysaires ([2]). Cette fraction, distincte des vasopressines (lysine- ou arginine-) par son comportement chromatographique et électrophorétique comme par ses caractéristiques pharmacologiques a été isolée en suivant son activité hypophysiotrope dans différents systèmes *in vitro* ([2]). Nous avions alors attiré l'attention sur la nécessité de confirmer *in vivo* avec des préparations physiologiques où la décharge normale d'hormone corticotrope (ACTH) serait inhibée par divers procédés expérimentaux, les résultats obtenus *in vitro* avant d'attribuer à ces derniers une quelconque signification physiologique ([2]).

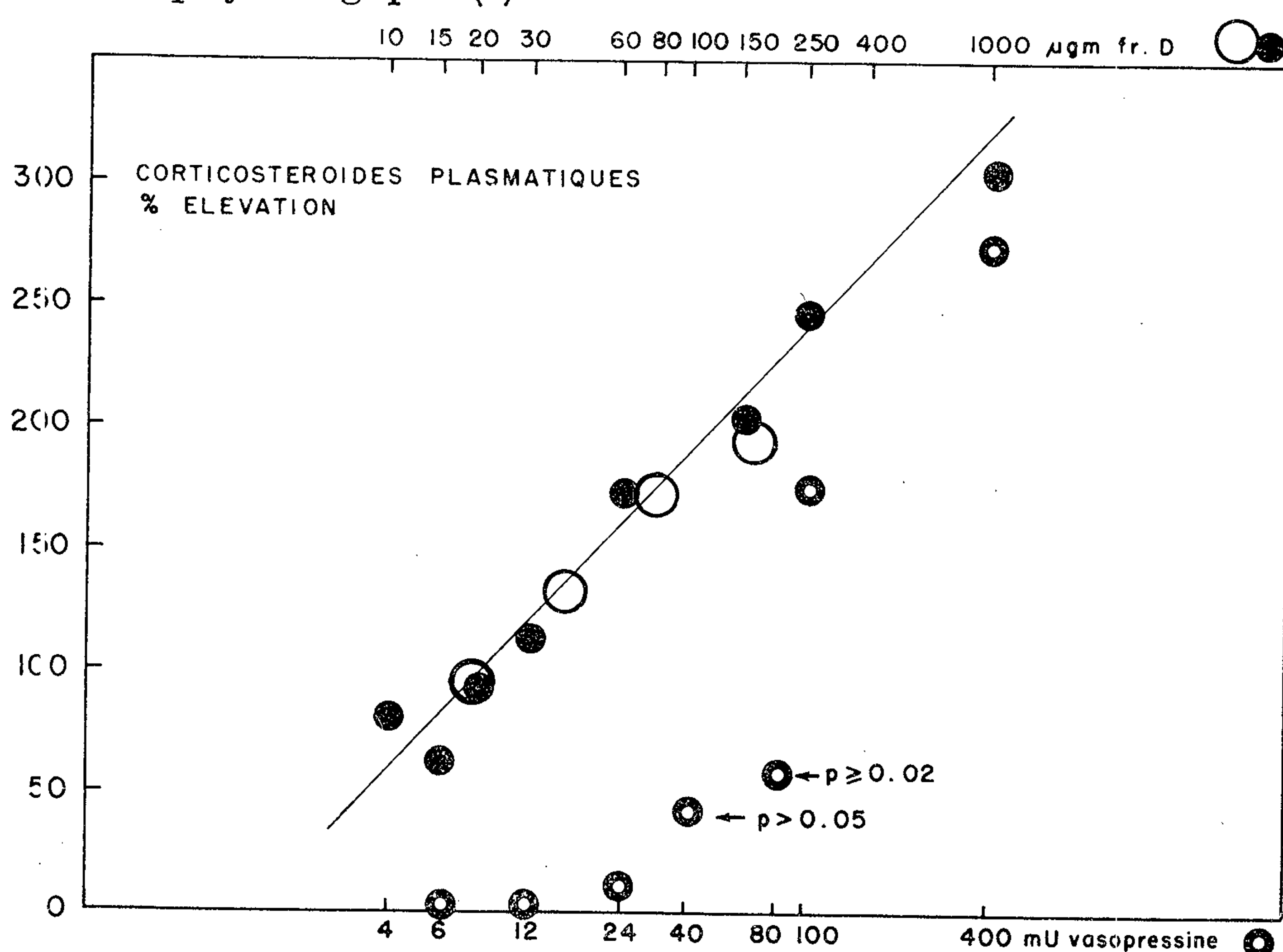


Fig. 1. — Stimulation de la décharge d'ACTH après injection de *Fraction* D ou de lysine-vasopressine. Cercles pleins ou à traits épais : chez l'animal après blocage pharmacologique (nembutal-morphine). Cercles fins : chez l'animal 20-24 h après lésion hypothalamique.

L'activité hypophysiotrope de la fraction D isolée d'après les résultats de l'étalonnage *in vitro* a été étudiée à des doses multiples chez le Rat avec blocage pharmacologique de la décharge d'ACTH par l'administration de nembutal et morphine ([3]) et chez le Rat avec destruction stéréotaxique de la région postérieure de l'éminence médiane, utilisé 20-24 h après la lésion ([4]). La stimulation de la décharge d'ACTH est mise en évidence par les variations des concentrations des corticostéroïdes plasmatiques libres du type de la corticostérone ([5]), ([6]).

Résultats. — 1. La sensibilité de la surrénale du Rat traité avec nembutal et morphine a été étudiée après injection intraveineuse de doses décroissantes du Standard U. S. P. de Corticotrophine : la sensibilité du Rat

recevant nembutal et morphine est de l'ordre de celle du Rat 24 h après hypophysectomie ([4]). Il en est de même 20-24 h après lésion hypothalamique de l'éminence médiane.

2. Le traitement nembutal-morphine comme la lésion hypothalamique peuvent empêcher la décharge d'ACTH normalement produite par l'agression résultant de l'injection intraveineuse ou de l'anesthésie à l'éther dans le cas de l'animal avec lésion hypothalamique. Les doses inférieures à 80-100 milliunités de lysine-vasopressine hautement purifiée ne libèrent pas d'ACTH dans ces deux préparations.

3. La fraction D active *in vitro* ([4]) est active *in vivo* dans les deux types de préparations et stimule la décharge d'ACTH. L'effet hypophysiotrope de la fraction D est démontrable à des doses où l'équivalent vasopresseur de lysine-vasopressine est complètement inactif. La réponse hypophysiotrope observée est une fonction linéaire du logarithme de la dose administrée. Les réponses obtenues chez l'animal avec lésion hypothalamique sont du même ordre que celles de l'animal avec blocage pharmacologique (*fig.* 1).

4. La fraction D est dépourvue d'activité adrénocorticotrophique chez l'animal hypophysectomisé.

5. Diverses substances ou fractions posthypophysaires inactives dans le test *in vitro* sont inactives *in vivo*.

Il apparaît donc que la fraction hypophysiotrope caractérisée d'après son activité *in vitro* est active *in vivo* dans divers systèmes où la décharge d'ACTH normalement produite par l'agression est inhibée. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse proposant que la fraction hypophysiotrope (fr. D) contient une substance, différente de la vasopressine, qui stimule spécifiquement la décharge adénohypophysaire de corticotrophine.

(1) Travail subventionné par le Ministère de la Santé, U. S. Public Health Service (octrois n^os A 1 276 et A 2 254).

(2) R. Guillemin, W. R. Hearn, W. R. Cheek et D. E. Housholder, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 488.

(3) F. N. Briggs et P. Munson, *Endocrinology*, 57, 1955, p. 205.

(4) D. M. Mc Cann et J. Brobeck, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 87, 1954, p. 318.

(5) R. Guillemin, G. W. Clayton, J. D. Smith et H. S. Lipscomb, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1834.

(6) *Endocrinology*, 63, 1958, p. 349.

(Laboratoire de Physiologie, Baylor University College of Medicine, Houston, U. S. A.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Répartition du radio-iode et de la thyroxine marquée entre les hématies et le plasma du sang, chez le Canard adulte, le Poussin et l'embryon de Poulet.* Note de Mme **Andrée Tixier-Vidal** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La détermination du rapport H/P après incubation de sang *in vitro* en présence, soit de radio-iode, soit de radio-thyroxine, révèle chez le Canard, le Poussin et l'embryon de Poulet une fixation importante du radio-iode, mais aussi une fixation partielle de la radio-thyroxine par les hématies. On en conclut que, chez ces espèces, le rapport H/P ne constitue pas un bon critère de l'activité thyroïdienne.

Afin de rechercher la valeur du rapport H/P = ^{131}I des hématies/^{131}I du plasma, comme test d'excrétion des hormones thyroïdiennes chez quelques Oiseaux, nous avons étudié la répartition du radio-iode et de la thyroxine marquée entre hématies et plasma du sang. On sait, en effet, que l'emploi de ce test comme mesure indirecte de l'activité thyroïdienne a été préconisé par White (2) et Courrier et coll. (3), ce dernier auteur ayant mis en évidence préalablement la perméabilité des hématies au radio-iode et leur imperméabilité à la thyroxine marquée (Joliot, Courrier et coll.) (4). Ces observations ont été confirmées par divers auteurs et étendues à l'homme; mais les travaux récents de Fontaine et Leloup (5) et de Leloup (6), indiquent que chez certains Poissons ces faits ne sont pas vérifiés; suivant les espèces, le comportement des hématies vis-à-vis du radio-iode et de la thyroxine marquée varie beaucoup. Il nous a donc paru indispensable d'envisager cette recherche chez les Oiseaux sur lesquels on ne possède que peu de données.

Techniques. — Les modalités expérimentales sont analogues à celles déjà décrites par Fontaine et Leloup.

Le sang est prélevé sur héparine par section du cœur chez trois poussins Sussex, soumis préalablement à une injection d'héparine. Chez le Canard, il est prélevé par ponction intra-cardiaque sous héparine, après injection intra-cardiaque de cette substance (7); la quantité d'héparine atteint 6,5 % du sang prélevé; la correction nécessaire est faite au moment du calcul du rapport H/P. Le sang cardiaque de dix embryons de Poulet de 15 jours (race Plymouth) est prélevé directement sur l'embryon après section du cœur, sans héparine, car la coagulabilité du sang embryonnaire à ce stade est très faible. On répartit le sang de chaque catégorie dans des tubes bouchés émeri, à raison de 3 ml par tube. On ajoute dans chaque tube, soit une microgoutte de radio-iode sans entraîneur (expérience I), soit une microgoutte de thyroxine marquée (expérience II). Les tubes sont placés dans une couveuse réglée à 39° et fréquemment agités. On fait un prélèvement de sang à chacun des temps suivants après l'introduction

de la substance marquée : 15, 30 et 45 mn. Chaque prise est centrifugée, plasma et hématies sont répartis séparément, soit dans des coupelles, soit dans des tubes, chaque échantillon étant pesé à 1/10e de milligramme près. On procède à la mesure de la radioactivité, soit sur échantillon desséché au compteur de Geiger, soit en milieu liquide au scintillateur. La thyroxine a été fournie par l'intermédiaire du C. E. A. et, le jour de l'expérience, on procède à une radiochromatographie en butanol-acétique, de façon à déterminer la fraction d'iode minéral contenue dans le produit.

Parallèlement à ces expériences *in vitro*, nous avons suivi l'évolution du rapport H/P chez le Poussin de 2 jours soumis à une injection de radio-iode (10 μC) et autopsié 6, 24 et 48 h après l'injection. Sur le sang de ces mêmes animaux, nous avons déterminé l'activité des protéines plasmatiques marquées par rapport à l'activité totale du plasma (P.B.^{131}I). Pour ces dernières expériences 20 animaux ont été utilisés.

RÉSULTATS. — 1° *Sang incubé en présence de radio-iode :*

Temps écoulé après l'injection	15 mn.	30 mn.	45 mn.	1 h.
Poussin	0,53	0,57	0,60	0,66
Embryon de Poulet	0,60	0,63	0,61	–
Canard	0,53	0,57	0,56	0,57

2° *Sang incubé en présence de thyroxine marquée :*

Temps écoulé après l'injection	15 mn.	30 mn.	45 mn.	1 h.
Poussin	0,13	0,18	0,20	0,19
Embryon de Poulet	0,12	0,20	0,24	0,24
Canard	0,15	0,20	0,19	0,19.

3° *Expérience effectuée* in vivo *chez le Poussin :*

Temps écoulé après l'injection	6 h.	24 h.	48 h.
H/P	0,58 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,55 ± 0,02
P.B.^{131}I	1,8 %	9,4 %	20 % ± 4,25

CONCLUSIONS. — On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1° Les hématies de ces trois types de sang sont perméables au radio-iode et de façon comparable *in vivo* et *in vitro* chez le Poussin.

2° Les hématies fixent partiellement la thyroxine marquée, moins fortement que le radio-iode, mais de façon non négligeable. L'étude quantitative du radiochromatogramme révèle que la thyroxine marquée injectée contenait au moment de l'expérience une faible proportion d'iode (2 %) ainsi qu'un peu de triiodothyronine. Le calcul montre que, connaissant le coefficient de partage de l'iode pour ces trois types de sang, la correction due à la présence de cette faible quantité de radio-iode dans la thyroxine, est négligeable.

3° L'étude de l'évolution parallèle de H/P et du P.B.^{131}I chez le Poussin

en fonction du temps après l'injection, montre qu'il n'y a pas une bonne corrélation entre ces deux types de données, ce qui semble bien confirmer l'existence d'une certaine fixation des hormones thyroïdiennes par les hématies de ces trois types de sang.

Il ne semble donc pas que chez ces espèces, la mesure du rapport H/P donne une idée exacte du taux des hormones thyroïdiennes dans le sang. Lachiver et de la Queyrière [cités par Fontaine et Leloup (4)] signalent que le rapport H/P est de 0,55 chez le Pigeon, mais à notre connaissance, n'ont pas fait d'autre publication sur ce sujet. D'autre part, on remarquera la parenté étroite dans le comportement des hématies vis-à-vis du radio-iode et de la thyroxine marquée chez le Poussin et chez l'embryon. Signalons à ce sujet l'existence d'une parenté analogue chez le Lapin et le Rat : le rapport H/P est hautement significatif chez le fœtus comme chez la mère [Courrier et Zizine (8), (9)].

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Vignon, biologiste adjointe du C. N. R. S.
(2) *J. Lab. Clin. Med.*, 41, 1953, p. 516.
(3) R. Courrier, F. Morel, A. Colonge et S. André, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 423.
(4) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Sue, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325.
(5) *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1.
(6) *J. Physiol.*, 1958, p. 368.
(7) Ces prélèvements ont été effectués chez le Canard par le Docteur Assenmacher.
(8) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 258.
(9) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2976.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

NUTRITION. — *Influence comparée des antibiotiques et des aminoacides sur la croissance pondérale et la composition corporelle du Rat blanc.* Note de M. **Jean Abraham**, Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les dosages effectués sur des rats de poids vif donné montrent que l'auréomycine stimule le développement pondéral sans faire varier la composition corporelle, alors que les aminoacides influencent à la fois la vitesse de croissance et la teneur de l'organisme en protéines.

Il est classiquement admis que l'apport quantitatif et qualitatif d'azote conditionne l'élaboration du tissu protéique. A ce titre la mesure directe ou indirecte des protides corporels est un moyen d'évaluation de la valeur biologique des protides alimentaires.

Le classement obtenu de cette manière s'accorde très bien avec les valeurs des coefficients d'efficacité protéique déterminées par la méthode

des poids : la vitesse de croissance et le taux de protéines corporelles augmentent en même temps que la valeur biologique des protides du régime.

Il est évident que la valorisation d'un protide par correction d'un de ses facteurs limitants agira de la même manière sur ces deux paramètres.

Il semble que l'action des antibiotiques soit toute différente. Nous avons déjà signalé la disjonction observée avec l'auréomycine entre le développement pondéral et la synthèse protéique ([1]).

C'est cette notion que nous avons tenu à préciser.

Des rats ont été soumis à des rations différentes du point de vue protidique : un régime à la farine blanche, très déficient, un régime partiellement corrigé en ajoutant à la farine 1 % de DL-lysine, un régime parfaitement équilibré à 18 % de caséine et 0,1 % de L-cystine. Les rations étaient d'autre part enrichies en lipides, sels, vitamines. Tous les régimes ont été utilisés seuls ou avec 100 mg d'auréomycine par kilogramme.

L'expérience a porté sur 120 Rats blancs pris au sevrage dont nous avons suivi l'évolution du poids vif et de l'indice de consommation.

Notre but était de comparer les compositions corporelles de rats de même poids dans un intervalle allant de 50 à 100 g. Cela nous a obligé à sacrifier progressivement les animaux après un temps d'expérimentation très variable selon les régimes. Les rats nourris à la caséine ont été sacrifiés dans les premiers, ceux à la farine blanche les derniers.

La composition corporelle a été déterminée en dosant l'eau, les cendres, les lipides, les protides ($N \times 6,25$).

Des témoins sacrifiés avant l'expérience nous ont permis de connaître la composition des animaux au départ et, ainsi, de traduire le gain de poids en gain de protéines, de lipides, cendres et eau.

Nous ne rapporterons dans les graphiques ci-dessous que les résultats concernant le poids vif (graphique I) et les protéines corporelles (graphique II).

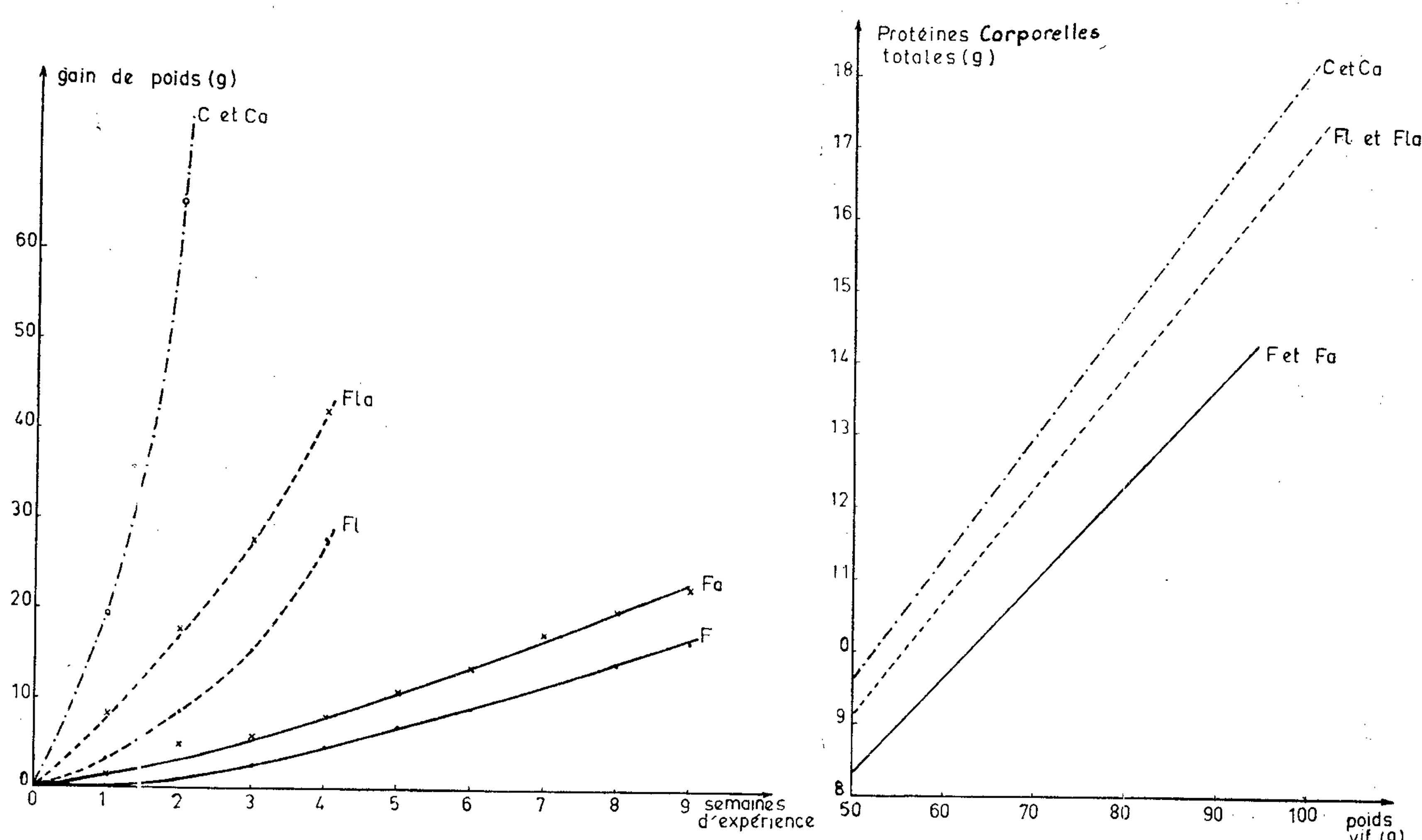
La vitesse de croissance (graphique I) est naturellement très différente selon les régimes : elle varie dans le même sens que la valeur de l'apport azoté.

L'action de l'auréomycine se manifeste avec le régime déséquilibré en agissant favorablement sur la courbe de poids; par contre, dans cet essai, l'antibiotique est sans action avec le régime à base de caséine.

Le graphique II montre que les antibiotiques n'influencent nullement la quantité de protéines de l'animal pour un poids donné. Cette valeur, ici, est entièrement conditionnée par l'apport azoté.

Pour le *même poids*, un rat placé à la farine additionnée de lysine contient plus de protéines que l'animal élevé à la farine seule, et cette composition est strictement indépendante de l'action des antibiotiques sur le développement pondéral.

Il en est de même pour les lipides; les dosages montrent qu'à *poids égal* les animaux sont plus gras avec le régime à la farine qu'avec des rations moins déficientes en azote sans qu'il existe de différence entre les sujets traités aux antibiotiques et les sujets non traités.



Graphique I. Graphique II.

Graphique I. — Influence de l'auréomycine sur le développement pondéral.
F, régime à base de farine;
Fa, » » farine + auréomycine;
Fl, » » farine + lysine;
Fla, » » farine + lysine + auréomycine;
C, » » caséine;
Ca, » » caséine + auréomycine;

Graphique II. — Influence comparée de l'auréomycine et des protides du régime sur la masse protéique du Rat.

Nous avions précédemment interprété l'action des antibiotiques sous l'angle d'un engraissement précoce ([2]). En fait, ils semblent agir comme des facteurs de maturation, qui accélèrent le développement pondéral et, secondairement, l'engraissement, puisque le taux lipidique augmente avec le poids vif, ce qui explique l'élévation du quotient respiratoire ([3]). En effet, les animaux soumis aux antibiotiques synthétisent proportionnellement plus de lipides par unité de temps que les témoins.

Néanmoins, pour un régime donné, l'analyse statistique basée sur l'étude des droites de régression montre que la composition corporelle ne varie pas chez les sujets traités et chez les témoins de même poids.

Au contraire, la correction d'un déficit protidique se traduit à la fois

sur le gain de poids et sur la composition corporelle : non seulement les rats alimentés à la caséine croissent plus rapidement que les rats alimentés à la farine, mais ils renferment plus de protéines pour un poids vif donné.

En bref, l'influence des aminoacides et des antibiotiques sur la croissance pondérale relève de mécanismes différents : l'équilibre des premiers agit directement au niveau de la protéinogenèse, alors que l'auréomycine permet seulement d'atteindre plus rapidement un poids donné sans modifier la composition corporelle, essentiellement conditionnée par la valeur biologique des protides alimentaires.

Dans ce sens, l'antibiotique est un facteur de maturation plutôt qu'un facteur de croissance.

(1) J. Abraham et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1563.
(2) C. Calet et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1370.
(3) J. Abrahan, O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3520.

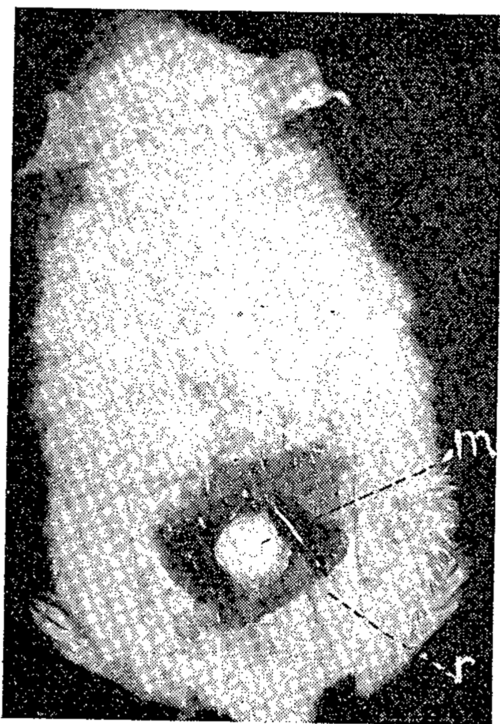
(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Effet de la dibenzoylcystine sur la cicatrisation cutanée chez la Souris : nouvelle technique pour son étude*. Note (*) de M. **Raoul Michel May** (1), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis les études de Carrel (2) sur l'importance relative de la contraction, de l'épidermisation et de la transformation du tissu de granulation en tissu fibreux dans la cicatrisation, on a essayé d'isoler ces trois facteurs. En particulier, il est nécessaire de les délimiter lorsqu'on étudie les effets de diverses substances, telles que la cystine, sur la cicatrisation. Nous (3) avons, en effet, montré l'importance de la cystine au cours de la dégénérescence nerveuse et Williamson (4) a mis en valeur l'effet de cette même substance dans la régénération des blessures.

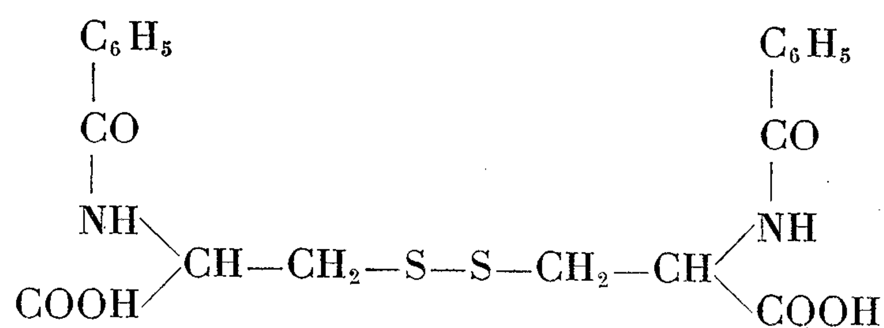
L'application de pommade à la lanoline, contenant de la cystine, sur des blessures faites par ablation d'un cercle de peau sur le dos de Souris, a donné lieu à des infections locales. Par contre, de telles blessures cicatrisent sans infection lorsqu'elles sont laissées à l'air libre. L'utilisation de compresses est impraticable, car elles sont déplacées et la substance à essayer s'évapore et est parfois contaminée. Pour obvier à ces difficultés, nous avons adapté à ce problème la technique des chambres transparentes de Clark et Clark (5) : un rectangle de « rhodoïd » d'environ 2 × 1,5 cm est percé en son centre d'une fenêtre circulaire de 6 mm de diamètre et de huit petits trous périphériques. Après épilation du dos d'une Souris de 25 g, anesthésiée, le rectangle de rhodoïd est cousu sur la peau avec du fil

d'argent fin qui passe à travers les trous périphériques. Par la fenêtre on fait l'ablation d'un cercle de peau avec son pannicule charnu, au moyen d'une tréphine à kératoplastie de Franceschetti de 6 mm de diamètre.



Rectangle de « rhodoïd » cousu sur la peau épilée d'une Souris, au moyen de huit nœuds de fil d'argent. *r*, plaque de rhodoïd; *m*, moelle de sureau dans le lit de la plaie sous une lamelle lutée.

On place dans la plaie une rondelle de moelle de sureau stérile de 6 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, imprégnée, pendant 2 h, soit d'une solution de dibenzoylcystine



préparée de la façon suivante :

L-dibenzoylcystine pure............	364,20 mg
Bicarbonate de sodium C...........	136,50 »
Tétracémate disodique.............	1,00 »
Eau distillée q. s. p................	10,00 ml

soit d'eau physiologique pour les témoins. On lute au-dessus d'elle une lamelle de 10 mm de côté au moyen de lut de Rondeau du Noyer (*figure*). Cette opération est faite par séries de 12, dont 6 Souris reçoivent de la dibenzoylcystine et 6 de l'eau physiologique. Après 5 à 8 jours le rectangle de rhodoïd est retiré, on laisse la rondelle de moelle de sureau s'éliminer spontanément et, 8 à 10 jours après l'opération, les souris endormies sont photographiées avec 1 décimètre. Le contour de la plaie photographiée est projeté et dessiné sur un carton. Le dessin est découpé et pesé. Ce poids est comparé

avec celui de 1 cm² du décimètre de la même photographie. On calcule la surface de chacune des plaies. La surface moyenne des plaies ayant reçu de la dibenzoylcystine est comparée à la surface moyenne des plaies traitées par l'eau physiologique. Les résultats sont montrés dans le tableau.

		Série	VII.	V.	IV.	VI.	Moyenne.
Nombre de jours d'expérience			6	7	5	8	6-7
» » avant photographie			8	9	10	10	9
Poids en mg du carton représentant 1 cm².			672	576	796	864	-
Témoins	Nombre de souris		5	6	6	6	-
	Poids en mg du carton représentant les plaies		113	79	148	269	-
			77	71	152	213	-
			83	121	114	193	-
			100	143	129	164	-
			95	73	134	115	-
			-	79	212	-	-
	Surfaces calculées (mm²)		16,9	13,7	18,5	31,1	-
			11,6	12,3	19	24,6	-
			12,5	21	14,3	22,3	-
			14,8	24,8	16,2	18,9	-
			14,1	12,6	16,8	13,3	-
			-	13,7	26,6	-	-
Cystine	Nombre de souris		6	5	6	6	-
	Poids en mg du carton représentant les plaies		102	66	113	85	-
			87	83	116	77	-
			110	75	106	65	-
			98	67	67	97	-
			107	68	71	87	-
			86	-	142	134	-
	Surfaces calculées (mm²)		16,1	11,4	14,1	9,8	-
			12,9	14,4	14,5	8,9	-
			16,3	13,0	13,3	7,5	-
			14,5	11,6	8,4	11,2	-
			15,9	11,8	8,9	10	-
			12,8	-	17,8	15,5	-
Moyennes des surfaces des plaies en mm².							
Témoins	Eau physiologique		13,9	16,3	18,5	22	17,6
	Cystine		14,5	12,4	12,8	10,4	12,5

Conclusions. — Cette technique, en évitant toute infection et l'effet de la contraction, permet à l'action de la substance éprouvée de faire subir son action pendant plusieurs jours.

Nos résultats avec la dibenzoylcystine en solution montrent qu'elle a une action favorisante dans la régénération cutanée qui se fait sentir au mieux les 9ᵉ et 10ᵉ jours après l'opération : moyenne de 12,5 mm² pour les plaies traitées à la cystine contre 17,6 mm² pour les plaies traitées à l'eau physiologique.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Renard.

(2) A. CARREL, *J. Amer. Med. Assoc.*, 55, 1910, p. 2148.

(3) R. M. MAY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 1035-1042.

(4) M. B. WILLIAMSON, *The heating of wounds*, Mc Graw-Hill, New-York, 1957, p. 1-27.

(5) E. R. CLARK et E. L. CLARK, *Amer. J. Anat.*, 93, 1953, p. 171-219.

(*Laboratoire de Biologie animale III, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la diapause de* Pegomyia betæ *Curt. et de* P. hyoscyami *Panz.* (*Diptères muscidæ*). Note de M. **JACQUES MISSONNIER**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

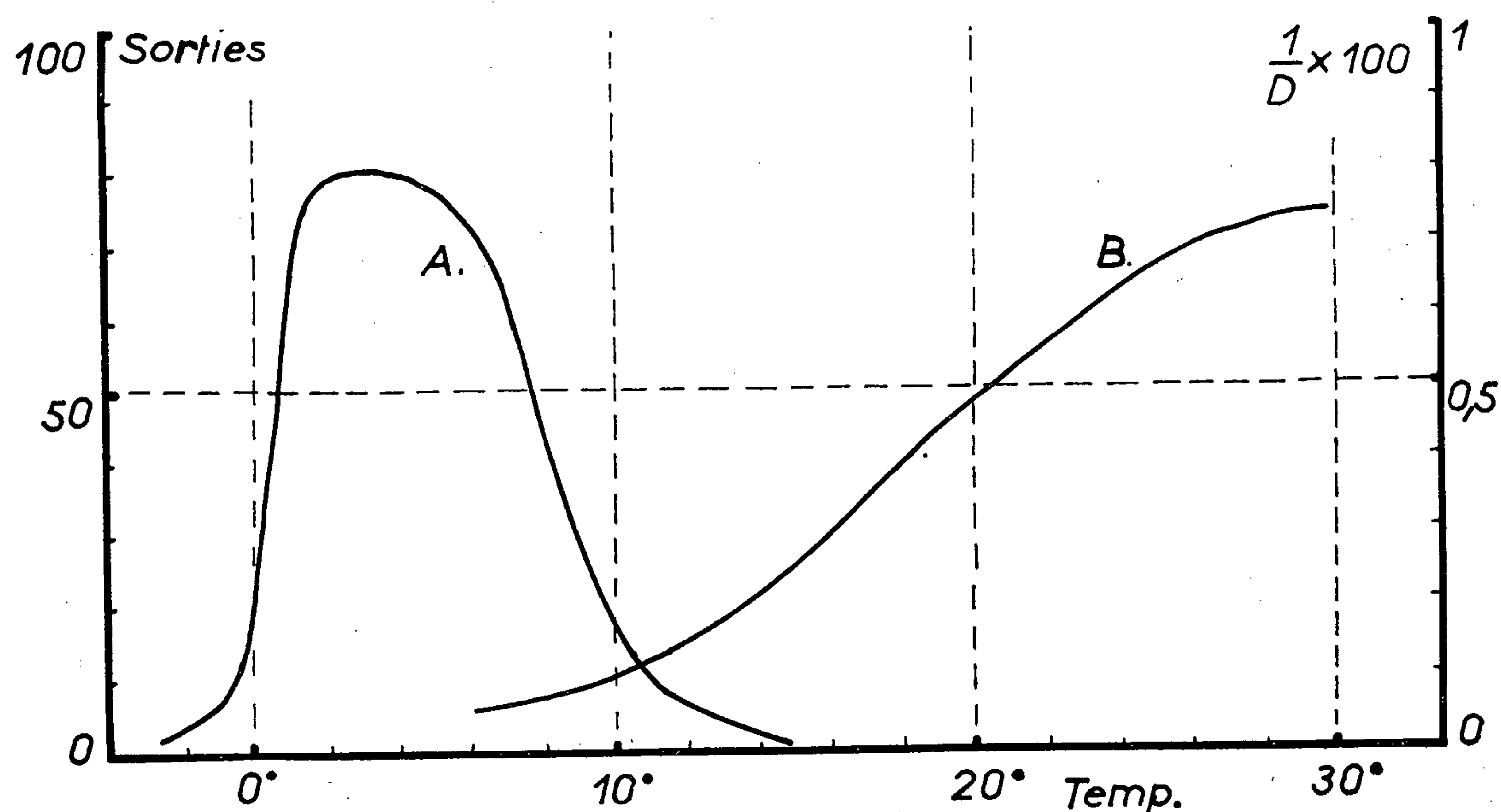
Pegomyia betæ Curt. et *P. Hyoscyami* Panz. sont des espèces hétérodynames. La diapause nymphale est en partie déterminée par les conditions de développement des larves (photopériodes journalières courtes) et de formation des pupes (températures basses); elle est facilement éliminée par les températures inférieures à 9°.

Pegomyia betæ Curt. et *P. hyoscyami* Panz. (1) sont des espèces hétérodynames (Roubaud) (2) qui hivernent dans le sol à l'état de pupes. Celles-ci présentent une diapause qui s'établit après l'achèvement des phénomènes d'histolyse des tissus larvaires.

Dans les conditions naturelles, la proportion des pupes qui entrent en diapause augmente considérablement de la fin du mois de juillet au début du mois de septembre : 0 à 1, 35, 70 % et 98 à 100 % des individus qui se métamorphosent respectivement avant le 20 juillet, vers le 10 août, vers le 1er septembre et après le 10 septembre. Chez *P. hyoscyami*, il se produit corrélativement une diminution du nombre des pupes formées à l'intérieur des galeries foliaires (3); chez ces espèces, seules les pupes formées dans le sol sont susceptibles de présenter une diapause. A l'extérieur, les Pégomyies de la première génération ne se nymphosent pas avant les derniers jours du mois de mai et n'ont pas de diapause; mais des élevages effectués en serre, à l'abri du froid seulement, ont montré qu'avant cette date, une proportion importante de pupes entrait en diapause (50 % à 20° vers le 15 mai).

Schneider (4) a montré l'existence d'un « déficit de maturation » au cours du développement des larves d'*Epistrophe bifasciata* (Dipt. *Syrphidæ*), espèce présentant une diapause larvaire au dernier âge, par rapport à *E. balteata*, espèce sans diapause. Ce « déficit » est particulièrement important dans la croissance du système nerveux, des ébauches oculaires. Chez *P. betæ*, aucune différence morphologique ou anatomique sensible, aucun déficit de maturation dans la croissance du système nerveux n'ont été mis en évidence par l'étude comparée du développement larvaire des popu-

lations à diapause et sans diapause. Durant les premiers jours de la vie nymphale (10 jours à 20°), les nymphes à diapause présentent une légère évolution de leur système nerveux et des ébauches des gonades; les lobes optiques atteignent leur taille définitive. Par la suite, il ne se produit pas de modification visible avant la fin de l'état de diapause.



Action de la température sur les pupes de *Pegomyia betæ*.
Courbe A : Pourcentages de sorties de *P. betæ* à 20°, après 45 jours d'exposition des pupes en diapause à différentes températures portées en abscisse.
Courbe B : « Vitesses » de développement des pupes de *P. betæ* en fonction de la température (vitesses obtenues en multipliant par 100 l'inverse des durées D de développement exprimées en jours) (pupe sans diapause ou après élimination de la diapause).

La diapause de *P. betæ* présente les mêmes caractères, quelle que soit la date de formation des pupes. Dans les conditions naturelles, elle cesse quand les nymphes ont subi, dans le sol, des températures inférieures à 8° [le pourcentage de pupes susceptibles de reprendre leur évolution, après exposition à une température supérieure à la température-seuil de développement (6°), augmente graduellement entre le début du mois de novembre et la fin décembre, de manière variable selon les années]. Les nymphes présentent ensuite un arrêt de développement qui cesse dès que la température du sol s'élève au-dessus de 6° : les dates des sorties printanières sont liées à celles de ce réchauffement. Les courbes de développement des pupes estivales sans diapause et des pupes hivernales, après élimination de leur diapause, sont identiques.

Expérimentalement, les températures comprises entre 2 et 6°, agissant pendant six à sept semaines, représentent les conditions optimales d'élimination de la diapause (*cf.* figure ci-jointe). Celle-ci s'effectue très mal

au-dessus de 9° : à la longue, le développement des nymphes laissées à ces températures peut reprendre mais les sorties sont très espacées et peu nombreuses, la mortalité est considérable.

La proportion des pupes entrant en diapause à l'extérieur, pendant les mois d'août et de septembre, peut être expérimentalement abaissée de 30 % : il suffit pour cela de soumettre deux des trois âges larvaires au moins à des photopériodes journalières d'une durée de 16 h. Il en est de même dans les élevages effectués en serre avant le 15 mai. Chez *P. hyoscyami*, on obtient corrélativement la formation de pupes dans les feuilles.

L'application de températures inférieures à 12° pendant la migration larvaire et la formation de la pupe de *P. betæ* entraîne une augmentation du taux de diapause (15 % le 25 juillet contre 4 % en conditions normales, 90 % le 2 septembre contre 70 %). Si les pupes de type estival sans diapause sont soumises dès leur formation à des températures constantes voisines de 10°, un certain nombre d'entre elles n'évoluent pas; ceci ne se produit pas au-dessus de 15°. Des essais effectués à différentes époques de l'année, avec d'autres facteurs (humidité relative, lumière), sur les larves en migration ou sur les pupes formées, n'ont pas permis de mettre en évidence leur action possible sur l'apparition ou l'élimination des phénomènes de diapause.

(1) J. d'Aguilar et J. Missonnier, *Bull. Soc. Ent. Fr.*, 62, 1957, p. 124-131.
(2) E. Roubaud, *Comptes rendus*. 190, 1930, p. 324.
(3) Chez *P. betæ*, la nymphose ne s'effectue jamais à l'intérieur des galeries foliaires.
(4) F. Schneider, *Mitt. Schweiz. Ent. Ges.*, 21, 1948, p. 249-285.

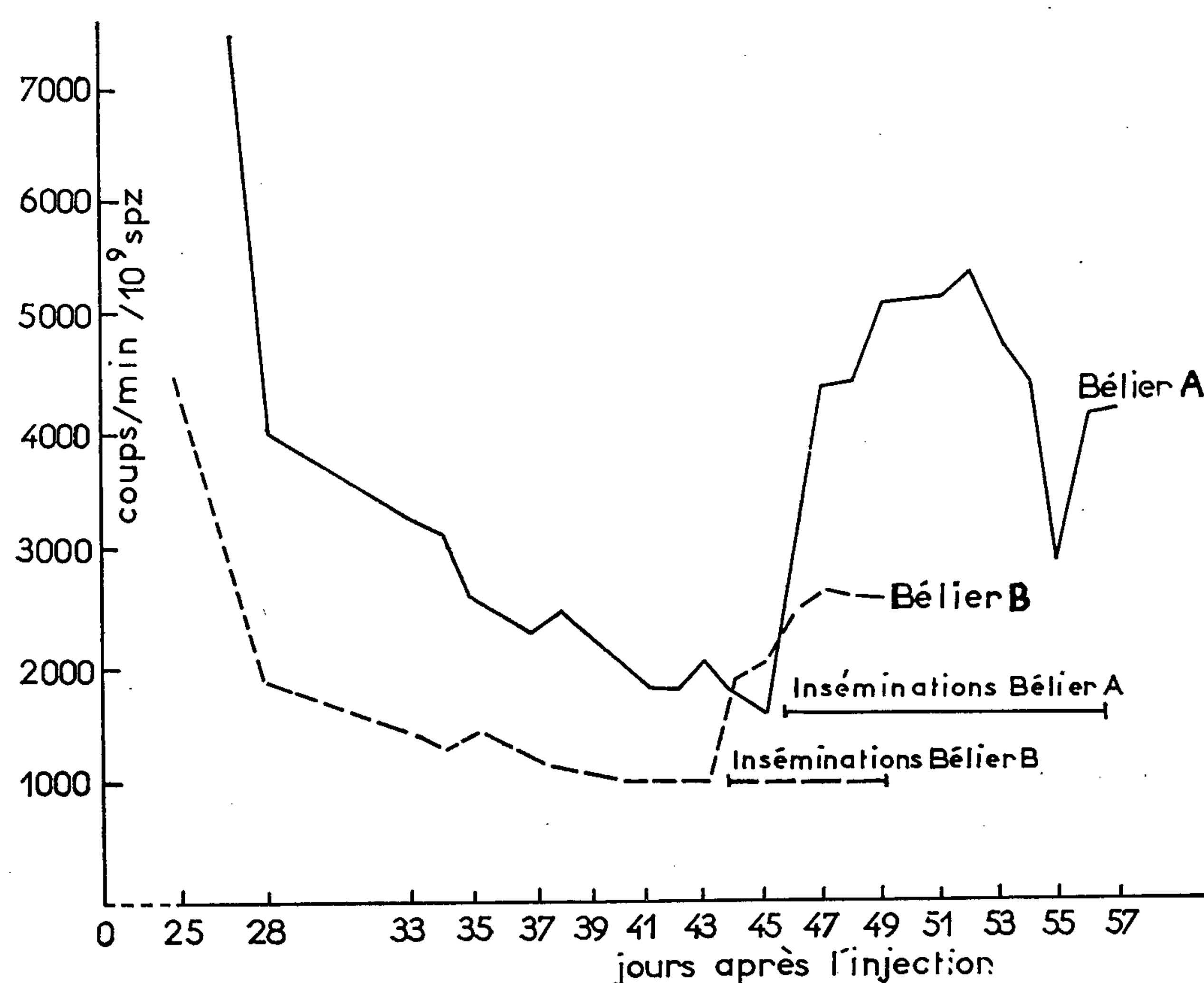
(*I. N. R. A., Laboratoire de Zoologie de l'École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Influence de l'incorporation* in vivo *du phosphore* 32 *dans les spermatozoïdes de Bélier sur leur pouvoir fécondant et la viabilité de leur descendance.* Note de MM. **Louis Dauzier** et **Robert Ortavant** (1), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que l'irradiation par rayons X ou rayons γ des spermatozoïdes de Vertébrés est susceptible d'entraîner des anomalies dans la fécondation et le développement embryonnaire (2), (3), (4) et de provoquer l'apparition de mutations léthales (5), (6).

L'un de nous a montré qu'il était possible d'incorporer des quantités relativement importantes de ^{32}P dans la molécule d'acide désoxyribonucléique des spermatozoïdes de Bélier (7). On était en droit de se demander

si les spermatozoïdes ainsi obtenus avaient aussi subi des modifications pouvant, soit entraîner des anomalies dans la fécondation et le développement embryonnaire des œufs inséminés avec de tels spermatozoïdes, soit révéler des mutations. Une telle étude nous semble d'autant plus importante que le ^{32}P est de plus en plus utilisé en médecine humaine. Nous rapporterons dans cette Note seulement les résultats relatifs à la fécondation et au développement embryonnaire, l'étude de la descendance étant juste commencée.



Deux béliers ont reçu par injection intrapéritonéale environ 0,10 mC de $^{32}PO_4HNa_2$ par kilogramme de poids vif. Le sperme de ces deux béliers a été collecté quotidiennement et lorsque les spermatozoïdes avec acide désoxyribonucléique radioactif sont apparus (graphique 1) 90 brebis ont été inséminées artificiellement selon la technique déjà décrite ([8]). 45 brebis ont été abattues 3-4 jours après l'insémination pour la recherche des œufs qui ont été retrouvés chez 39 brebis; les 45 autres ont été conservées pour étudier la viabilité des agneaux.

Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux I, II et III.

TABLEAU I.

Nombre de brebis		% Brebis fécondées.	Nombre total œufs fécondés.	Nombre d'œufs fécondés	
inséminées.	fécondées.			par brebis.	par brebis inséminée.
39	31	79,4	41	1,3	1,0

TABLEAU II.

Nombre de brebis inséminées.	Nombre de brebis ayant mis-bas.	% Brebis ayant mis-bas.	Nombre agneaux.	Nombre d'agneaux par brebis ayant mis-bas.	Nombre d'agneaux par brebis inséminée.
45	27	60,0	38	1,4	0,84

TABLEAU III.

	Nombre d'agneaux nés.	Agneaux morts 72 h après naissance. Nombre.	Agneaux morts 72 h après naissance. %.	Poids des agneaux à la naissance (g).	Croît quotidien pendant 60 jours (g).
Lot expérimental.........	38	15	39,5	3 790	236
Témoin..................	27	5	18,5	3 955	220

Ces résultats permettent de faire les constatations suivantes :

1° Le pouvoir fécondant des spermatozoïdes dont l'acide désoxyribonucléique contient du phosphore 32 est normal dans les conditions de l'expérience. Le taux de mortalité embryonnaire (24,4 %) ne diffère pas de celui obtenu avec du sperme normal dans les mêmes conditions d'insémination artificielle. Le taux de mise-bas est identique dans les deux cas (5).

2° La viabilité des agneaux issus de telles fécondations pose cependant un problème puisqu'une forte mortalité s'est manifestée au cours des 72 h ayant suivi la naissance. Malheureusement il n'a pas encore été possible de déterminer si cette mortalité était en rapport avec l'utilisation du ^{32}P. Par contre, la croissance des agneaux ayant survécu a été comparable à celle des témoins.

Il est évident que de tels faits ne sont valables que pour les doses de ^{32}P utilisées.

(1) Avec la collaboration technique de T. Aksenoff, E. Callanquin et C. Esnault.

(2) G. HERTWIG, *Arch. Mikros. Anat.*, 77, 1911, p. 165.
(3) E. C. AMOROSO et A. S. PARKES, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 134, 1947, p. 57.
(4) M. C. CHANG, D. M. HUNT et E. B. ROMANOFF, *Anat. Rec.*, 129, 1957, p. 211.
(5) C. REGAUD et G. DUBREUIL, *C. R. Soc. Biol.*, 64, 1908, p. 1014.
(6) T. C. CARTER, *Proc. Roy. Soc. London* B, 147, 1957, p. 402.
(7) R. ORTAVANT, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 804.
(8) L. DAUZIER, *Proc. IIIrd Int. Cong. Anim. Reprod.*, 3, 1956, p. 12.

(*Station de Recherches de Physiologie animale, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de fluorescence provoquée sur des coraux par l'action des rayons ultraviolets.* Note de M. **René Catala-Stucki**, présentée par M. Louis Fage.

En janvier 1957, à l'Aquarium de Nouméa, nous obtenions les premiers effets de fluorescence par irradiations d'ultraviolets sur des coraux de profondeur.

Il s'agissait de spécimens récoltés entre 35 et 40 m à l'intérieur du lagon, à environ 10 milles de notre Station de Biologie Marine où ils étaient transportés immédiatement et maintenus vivants à l'Aquarium.

Les premiers coraux irradiés appartenaient au groupe des *Flabellum* qui donnent une fluorescence verte d'une grande intensité ([1]).

Depuis lors, nous avons systématiquement soumis aux radiations ultraviolettes tous les spécimens coralliens récoltés, tant dans la même région qu'en d'autres points du lagon et à des profondeurs moindres.

Des premières observations réalisées, on constate que :

1° Un certain nombre seulement d'espèces réagissent.

2° Les individus d'un même groupe produisent, à quelques exceptions près, les mêmes couleurs de fluorescence (ainsi les *Flabellum* donnent des verts, les *Trachyphyllia* des oranges, etc.). Toutefois certains groupes peuvent présenter, chez tel individu, plusieurs couleurs et, dans ce cas, elles sont toujours semblables et localisées aux mêmes régions de l'organisme considéré.

3° Les couleurs révélées jusqu'ici par ces fluorescences sont, par ordre de fréquence : vert, avec des variantes foncées, claires, brillantes, orange (mêmes variantes), bleu et bleuté, rougeâtre (mat ou brillant), beige, marron, brun foncé, gris.

Les habituelles couleurs franchement vertes de certains coraux peuvent tourner au rose chez des individus dont la vitalité a diminué à la suite d'irradiations trop fréquentes ou trop prolongées, ou pour toute autre cause.

4° Seules les parties vivantes de ces coraux produisent des fluorescences, les éléments squelettiques jamais.

5° Les radiations ultraviolettes exaltent l'épanouissement des polypes chez les coraux appartenant à des groupes qui sont naturellement en expansion de jour. Elles ne provoquent pas celle de polypes qui, dans les conditions normales, ne s'épanouissent que la nuit.

6° Le « gonflement » de certains coraux [phénomène particulier à des espèces de profondeur (35-40 m) et qui est tout à fait indépendant de

l'expansion de leurs polypes], n'est ni provoqué ni accentué par les radiations.

7° La majorité des coraux soumis aux radiations ultraviolettes souffre de ces radiations. Pour certains groupes elles se montrent fatales si elles sont répétées trop souvent, ou pendant des durées trop longues ou avec des intensités trop fortes.

D'une manière générale, l'intensité des fluorescences décroît de jour en jour proportionnellement à la diminution de vitalité du sujet irradié.

D'autres organismes récoltés à des profondeurs voisines de 40 m — particulièrement des anémones et des algues calcaires — présentent aussi des effets de fluorescence mais qui n'ont jamais une intensité comparable à celle des coraux.

Les phénomènes constatés seront justiciables de nouvelles recherches. Il est probable qu'ils apporteront des éléments nouveaux à l'étude taxinomique de certains groupes : des individus paraissant appartenir à première vue, au même genre, ou parfois à la même espèce réagissent en effet aux ultraviolets par des couleurs différentes.

(1) Il s'agit bien de fluorescence puisque le phénomène cesse aussitôt que cesse l'excitation. Autrement dit il n'y a, sur ces coraux, aucune rémanence de photoluminescence après l'action des radiations.

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE ET PHARMACODYNAMIE. — *Arylsulfonamides hypoglycémiants, insuline endogène et glycogène hépatique.* Note (*) de MM. **Auguste Loubatières, Pierre Bouyard** et **Antoine Sassine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'action glycogénoformatrice que les arylsulfonamides hypoglycémiants exercent sur le foie a été décrite pour la première fois par A. Loubatières en 1944 (1) chez le Chien soumis à un jeûne préalable de quatre à cinq jours.

D'autre part, L. Hédon, P. Cristol, A. Loubatières et P. Monnier (2) ont montré que l'insuline, injectée à doses physiologiques, provoque l'accumulation du glycogène dans le foie du Chien soumis à un jeûne d'égale durée. Se basant sur ces dernières expériences et sur d'autres arguments expérimentaux qu'il avait accumulés, A. Loubatières en avait conclu, en 1944-1946 (3), que les arylsulfonamides hypoglycémiants stimulent les cellules β des îlots de Langerhans du pancréas et libèrent dans le sang une certaine quantité d'insuline endogène dont les effets glycogénoformateurs se manifestent sur le foie.

Les résultats des expériences les plus récentes réalisées dans notre

Laboratoire viennent à l'appui de cette interprétation. Notre intention est de les résumer succinctement dans cette Note.

1° Si l'on administre au Chien, privé de nourriture depuis huit jours mais recevant de l'eau de boisson, de l'insuline à doses physiologiques (0,2 unité par kilogramme de poids par voie intramusculaire chaque 2 h), le taux du glycogène s'élève progressivement dans le foie, le début de l'augmentation se situant 1 h après l'injection d'insuline pour atteindre + 50 %, 6 h après le début de l'expérience. On peut admettre que cette insuline « exogène » a compensé les effets dépresseurs sur le glycogène du foie du ralentissement de l'insulinosécrétion consécutif à l'inanition prolongée.

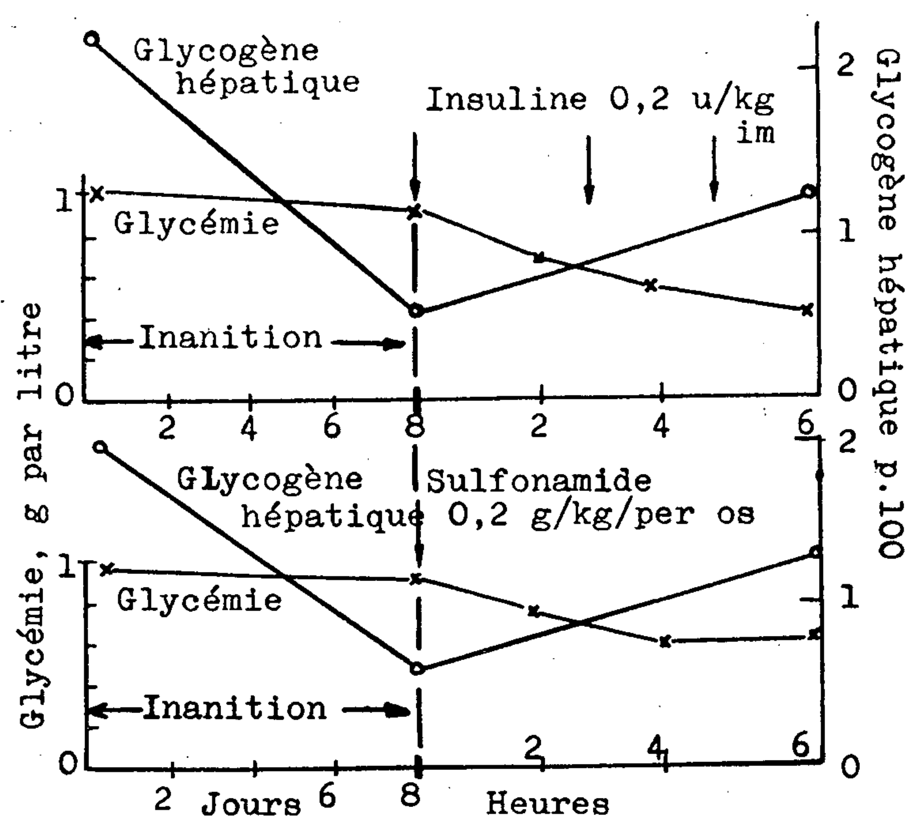


Fig. 1.

La partie supérieure du graphique montre, chez le Chien, les effets de l'inanition prolongée (8 jours) sur le taux de glycogène hépatique. On voit que l'administration d'insuline, à faible dose, élève en 6 h le taux du glycogène dans le foie.

La partie inférieure montre, dans des conditions expérimentales identiques, les effets sur le glycogène du foie de l'administration de sulfonamide.

2° L'administration de sulfonamide (0,2 g/kg per os ou 0,1 g/kg intramusculaire de *p*-aminobenzènesulfamido-tertio-butylthiodiazol) a pour conséquence d'accumuler dans le foie du Chien placé dans des conditions identiques une quantité de glycogène sensiblement égale dans les mêmes délais. On peut admettre que ce résultat est la conséquence de la stimulation par le sulfonamide de la sécrétion d'insuline endogène qui compense ainsi les effets dépresseurs de l'inanition (voir *fig.*).

3° Le sulfonamide administré même à fortes doses ne s'oppose pas à la glycogénolyse hépatique intense qui fait suite à la dépancréatation totale ou à la suppression des injections d'insuline chez le Chien dépancréaté traité par cette hormone. D'autre part, en l'absence d'insuline, l'administration de sulfonamide seul ne produit pas d'accumulation de glycogène dans le foie.

4° L'imprégnation de l'organisme par de fortes doses de sulfonamide ne s'oppose pas chez le Chien totalement dépancréaté à l'action glycogénoformatrice que l'insuline exerce normalement sur le foie.

Ces faits indiquent que les sulfonamides ne semblent pas modifier les variations dans les deux sens (lyse ou formation) du glycogène hépatique qui font suite à l'absence ou à la présence de l'insuline dans l'organisme.

L'accumulation du glycogène dans le foie que provoquent les sulfonamides chez l'animal porteur de son pancréas paraît donc due à la stimulation de la sécrétion d'insuline endogène par les îlots de Langerhans.

Cette conclusion est de nature à attribuer à l'insuline endogène une action hépatique relativement importante que certains expérimentateurs, utilisant l'insuline exogène de manière non physiologique, lui ont certainement à tort contestée pendant longtemps.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) A. Loubatières, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 766.

(2) L. Hedon, P. Cristol, A. Loubatières et P. Monnier, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 33.

(3) A. Loubatières, *Archiv. int. Physiol.*, 54, 1946, p. 174; *Thèse Doct. Sc. naturelles*, Montpellier, n° 86, 1er juin 1946, Causse, Graille et Castelnau, Montpellier.

CANCÉROLOGIE. — *Cancers de cobalt et complexe histamine-sels de cobalt.* Note (*) de Mlle Simone Hatem, présentée par M. Christian Champy.

Le cobalt, métal cancérigène, forme un complexe avec l'histamine, ce qui étend l'importance de l'histamine dans le phénomène de tumorogenèse.

Dans l'étude des cancers causés par les substances chimiques, substances dont la fixation par l'histamine paraît être un caractère important (1) à (4), la recherche sur les métaux se poursuit et, à la suite des résultats acquis sur le nickel (5), (6) (métal cancérigène et métal se complexant avec l'histamine), l'examen du cobalt s'impose.

Le caractère cancérigène du cobalt a été établi par d'importants travaux. En effet, le cobalt à l'état de poudre métallique, injecté à des lapins (5), (7), et à des rats (5), (8), (9), produit des tumeurs *in situ* et dans des proportions telles que le caractère du métal en ressort indiscutablement.

La Note d'aujourd'hui révèle que le cobalt se complexe avec l'histamine.

L'amine a été mise en présence de différents sels cobalteux : chlorure, nitrate, sulfate en phase aqueuse. Un changement de couleur immédiat indique déjà l'action de l'histamine : les solutions virent au rouge brun et la couleur s'accuse avec le temps. Les systèmes évoluent lentement mais une goutte d'eau oxygénée accélère leur évolution.

Il y a donc lieu de croire que le sel cobalteux s'oxyde à l'air en donnant avec l'histamine un complexe cobaltique.

Ainsi, les systèmes sels de cobalt-histamine sont-ils restés en contact en phase aqueuse sous la seule action de l'air et du temps. Au bout de 15 jours environ, la stabilité apparaît et l'étude statique devient possible.

La méthode des variations continues de Job [10] appliquée à l'absorption lumineuse dans l'ultraviolet décèle l'existence d'un complexe et un seul : les solutions équimoléculaires M/10, M/100 et M/200 examinées entre 2 700 et 3 300 Å, présentent un écart à la loi d'additivité pour 66 % d'histamine avec les trois sels de cobalt.

La densité optique observée entre 2 700 et 3 300 Å sous 1 cm d'épaisseur est de l'ordre de 0,9 pour le mélange maximum quand elle est négligeable pour les constituants. Le complexe se formerait donc à partir de 1 mol de sel cobaltique pour 2 mol d'histamine.

Les solutions non équimoléculaires donnent pour la constante de cet équilibre

$$K = \frac{p^2[(p+2)x-2]^3}{(p-1)^2(2-3x)}$$

des valeurs concordantes dans l'étude des trois sels de cobalt.

Ainsi, en se conformant aux notations habituelles [10], si Γ représente la concentration du sel de cobalt, on trouve les valeurs

Γ……	M/10.	M/50.	M/100.	M/200.	M/1000.
x……….	0,91	0,32	0,22	0,16	0,08
K……….	$1,3.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	$1,3.10^{-6}$

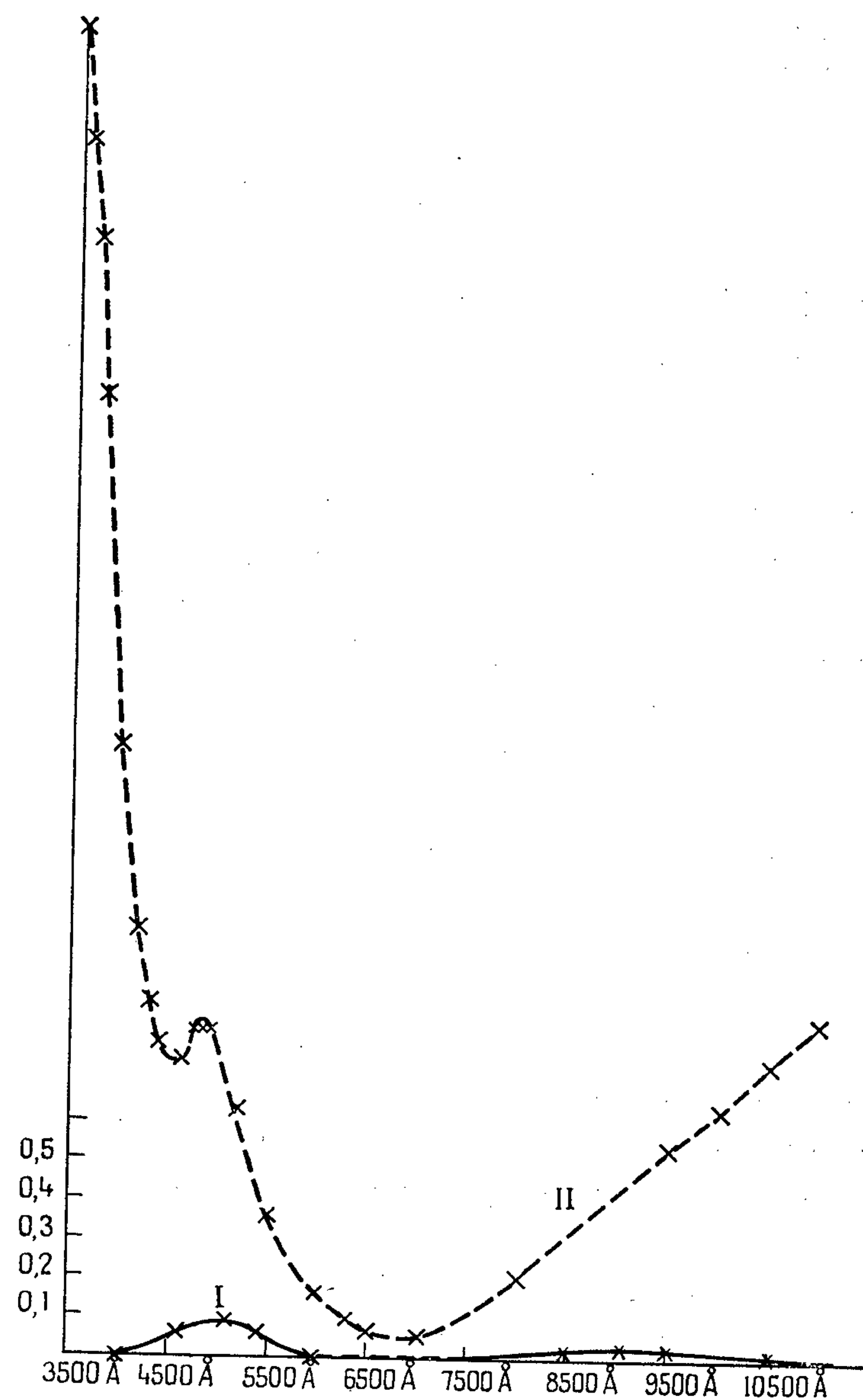
Les couleurs nouvelles s'inscrivent ainsi :

Nitrate Co.	Mélange Nitrate 33%-Hi 66%.	Sulfate Co.	Mélange Sulfate 33%-Hi 66%.	Chlorure Co.	Mélange Chlorure 33%-Hi 66%.
M. vers 3 000 bande des nitrates	Disparaît en raison de la très forte absorption du complexe				
M. vers 5 150	M. vers 4 850	M. vers 5 150	M. vers 4 850	M. vers 5 150	Bande non décelable après 40 h
m aplati vers 7 000	*m* aplati vers 7 000	Phénomène très peu sensible dans les conditions de l'expérience			
M. aplati vers 9 000 descente observée jusque vers 10 000	Ascension continue observée jusque vers 10 000				

Toutes les mesures spectrales ont été faites à 25°.

L'hydroxyde de cobalt se dissout lentement dans l'histamine en donnant la même couleur rouge brun.

L'évaporation lente et le refroidissement des mélanges sels de cobalt-histamine, ou hydroxyde de cobalt-histamine donnent un « verre ».



Densité optique en fonction des longueurs d'onde
Courbe I : Nitrate cobalteux M/10.
Courbe II : Mélange maximum, nitrate de cobalt-histamine après trois semaines de contact.
Température : 25°; épaisseur des cuves : 2 mm.

On peut conclure, semble-t-il, à l'existence du complexe sel cobaltique-histamine qui rejoint peut-être cet autre complexe $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2Co\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]^{+++}$ dont le nitrate et le chlorure ont été obtenus ([11]), ([12]).

Vérification a été faite *in vivo* sur les terminaisons nerveuses des sous-maxillaires comme précédemment ([2]) et ([6]).

La réaction de l'histamine devient négative dans tous les acini qui sont en

contact avec la poudre de cobalt alors qu'elle est positive ailleurs. Cette étude biologique va paraître.

L'aptitude à capter l'histamine se vérifie de jour en jour pour les substances cancérigènes. L'intérêt se concentre d'autant plus sur cette union que l'histamine est absente ou très diminuée dans les tumeurs malignes ([13]) et ([14]) et que, sous l'action du 48/80, composé qui déplace l'histamine de ses localisations normales et la fait disparaître de la peau ([15]), ([16]) et ([17]), on augmente la fréquence des tumeurs produites *in situ* par l'application d'une substance cancérigène ([18]).

(*) Séance du 3 novembre 1958.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2113.
(2) C. Champy et S. Hatem; *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 859.
(3) S. Hatem, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3136.
(4) S. Hatem, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1850.
(5) W. C. Hueper, *J. Nat. Canc. Inst.*, 16, 1955, p. 65.
(6) S. Hatem, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2423.
(7) Schinz et Uehlinger, *Z. Krebsforschung*, 52, 1942, p. 425-437.
(8) J. C. Heath, *Nature*, 173, 1954, p. 822.
(9) J. C. Heath, *Brit. J. Cancer*, X, 1956, p. 668.
(10) P. Job, *Ann. Chim.*, 10e série, 9, mars-avril 1928.
(11) Bronsted et Volquartz, *Z. Physik. Chem.*, 134, 1928, p. 124.
(12) Dhar et Urbain, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 106.
(13) S. M. Rosenthal, *J. Nat. Canc. Inst.*, 10, 1949, p. 89.
(14) Feldberg et Loeser, *J. Physiol.*, 126, n° 2, 1954, p. 286.
(15) I. Mota, W. T. Beraldo et L. C. U. Junqueira, *Proc. Soc. exp. Biol.*, New-York, 83, 1953, p. 455.
(16) J. F. Riley et G. B. West, *J. Physiol.*, 120, 1953, p. 528.
(17) D. W. Fawcett, *J. exp. Med.*, 100, 1954, p. 217.
(18) Montgomery et coll., *Texas Reports on Biology and Medicine*, 14 (H), 1956.

(*Laboratoire du C. N. R. S,*
21, rue de l'École de Médecine, Paris.)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 NOVEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur M. EUGÈNE DARMOIS, par M. **GUSTAVE RIBAUD**.

Né à Éply (Meurthe-et-Moselle) le 10 avril 1884, **EUGÈNE DARMOIS** a fait ses études secondaires au Collège de Toul (1896-1901), puis au Lycée de Nancy (1901-1903); reçu en 1903 à l'École Polytechnique et à l'École Normale supérieure, il entrait en 1904 dans cette dernière école, après une année de service militaire dans l'infanterie.

Reçu brillamment à l'agrégation des sciences physiques en 1907, il entreprenait, comme agrégé préparateur, sa thèse de doctorat, soutenue en 1910. Nommé maître de conférences à la Faculté des Sciences de Rennes à cette date, il devait, un an après, quitter cette faculté, pour entrer à la Société Westinghouse, aux côtés de son camarade de promotion et ami Maurice Leblanc.

La guerre de 1914 devait interrompre cette collaboration. Mobilisé dans l'infanterie comme sergent, puis comme officier, Eugène Darmois, après une blessure, se voit rappelé, en 1917, dans le Laboratoire de Chimie de guerre dirigé à l'École Normale par L. J. Simon.

Nommé à la Faculté des Sciences de Nancy, dès sa démobilisation en 1919, il la quittait en 1926 pour occuper à la Sorbonne les fonctions de maître de conférences, puis de professeur titulaire, dans la chaire de Physique-enseignement qu'il devait illustrer jusqu'à l'âge de sa retraite, il y a un an seulement. Il était Membre de notre Académie depuis 1951.

La carrière scientifique d'Eugène Darmois a débuté en 1907 dans le vieux laboratoire de physique de l'École Normale, sur lequel planait encore le génie de Pasteur et auquel notre regretté confrère Aimé Cotton donnait un lustre particulier par ses magistrales recherches dans le domaine de l'Optique moléculaire.

A cette date la désintégration atomique naissait, la physique de l'atome restait fort embryonnaire et, dans la première rédaction de l'Ouvrage de Jean Perrin sur les atomes, les molécules tenaient encore la meilleure place. Darmois, jeune physicien, dans le laboratoire d'Aimé Cotton, allait tout naturellement aborder des problèmes d'Optique moléculaire.

Reprenant les mesures de pouvoir rotatoire sur des corps optiquement actifs, et les effectuant sur plusieurs longueurs d'onde, Darmois montre que, dans un mélange, on peut caractériser un corps par sa dispersion naturelle. Pour un mélange de deux corps, en particulier de deux isomères, il propose une représentation graphique, connue depuis sous le nom de « Diagramme de Darmois », permettant, non seulement de conclure à la présence de deux corps actifs dans le mélange, mais de les doser.

La méthode d'analyse physique imaginée par lui devait se révéler beaucoup plus précise et plus rapide que les méthodes chimiques; elle lui permit, en particulier, de préciser que le pinène β, non encore isolé, existe en proportion voisine de 30 %, au sein de l'essence de térébenthine des Landes. Par des cristallisations fractionnées et s'aidant du polarimètre, il arrivait à isoler pour la première fois le pinène β dont l'exploitation industrielle est actuellement courante.

Le diagramme de Darmois, devenu classique, et étendu par Lucas au cas de trois composants, rend encore présentement les plus grands services aux chimistes et l'on peut dire que son auteur a fait de la dispersion rotatoire naturelle un puissant moyen d'investigation de la matière, permettant en particulier de suivre l'évolution de réactions chimiques au sein des liquides.

Dans ce même travail, Darmois montrait que la règle de Wiedmann, alors admise, qui supposait un net parallélisme entre la dispersion rotatoire naturelle et la dispersion rotatoire magnétique, était inexacte. En particulier, deux isomères qui, le plus souvent, présentent des dispersions magnétiques très voisines, ont au contraire des dispersions naturelles très différentes.

Tous ces résultats, de grande portée, ont été acquis en moins de cinq années; Darmois s'y révélait chercheur de grande classe, habile expérimentateur.

Pendant son affectation dans un laboratoire de guerre, de 1917 à 1919, il devait apporter une élégante méthode de dosage des divers groupes de carbures au sein des essences de pétrole. Dans une même série de carbures, la dispersion spécifique, mesurée entre deux longueurs d'onde du spectre, se révèle sensiblement la même, alors qu'elle varie sensiblement d'une série à l'autre. La loi d'additivité permet dès lors un dosage approché de chaque série d'hydrocarbures dans le mélange.

Nommé en 1919 à l'Université de Nancy, Darmois devait y fonder un

centre actif de recherches d'où sont sortis de nombreux élèves, dont certains sont devenus membres de notre Académie. Dès son arrivée il s'attaquait à un problème auquel Biot et Gernez avaient consacré respectivement 30 ans et 5 ans de recherches, sans apporter d'explication.

Ces deux auteurs avaient constaté que les acides tartrique et malique, en solution, voyaient leur pouvoir rotatoire considérablement accru par l'addition de corps totalement inactifs tels que les acides borique et molybdique ou leurs sels.

Darmois montra que cette exaltation du pouvoir rotatoire est due à la formation de composés complexes, parfaitement définis, résultant de la combinaison des corps actifs avec les corps ajoutés. Il a pu isoler ces complexes à l'état cristallisé et montrer que certains d'entre eux possèdent un pouvoir rotatoire considérable.

Il a ainsi créé toute une classe de composés chimiques nouveaux auxquels il a donné le nom de « complexes de Biot-Gernez »; en toute justice il convient de les appeler « complexes de Darmois », car leur auteur ne s'est pas borné à en signaler l'existence, mais, avec ses élèves, en a précisé les propriétés dans un ensemble important de Mémoires, dont certains s'apparentent nettement à l'œuvre de Pasteur.

Il n'est pas dans notre intention de résumer ici l'ensemble de ces travaux, mais nous voudrions montrer, par quelques exemples, comment Darmois, s'aidant du polarimètre, a su déduire de ses observations un ensemble de faits dont certains nous apparaissent comme fondamentaux. Combinant l'acide malique racémique au molybdate d'ammonium, il obtient deux complexes isomères, parfaitement cristallisés, doués de l'hémiédrie énantiomorphe et faciles à séparer. Au moyen de ces deux complexes il peut ainsi séparer l'acide malique racémique de ses deux isomères et préparer l'acide malique droit qui n'existe pas dans la nature. Étudiant ensuite les sels d'un même acide complexe, Darmois montre que tous ces sels ont même pouvoir rotatoire et même dispersion, prouvant ainsi que le cation n'a aucune influence sur la dispersion, même s'il est coloré; seul l'anion complexe intervient pour fixer le pouvoir rotatoire.

Poussant plus loin son étude, il montre qu'à partir de mesures polarimétriques simples, confirmées dans la suite par l'effet Raman, il est possible de fixer la structure moléculaire de certains corps. On sait que les complexes de Werner s'organisent autour d'un cation par échange d'électrons; les complexes de Darmois s'organisent au contraire autour d'un anion, possédant deux ou plusieurs atomes d'oxygène et capable en particulier de s'associer à un corps organique comportant deux groupements OH voisins. De cette conception Darmois tire un certain nombre de conclusions pratiques, en particulier l'explication des propriétés de la liqueur de Fehling qui se trouve être un complexe de Darmois.

Dans un ordre d'idées voisin, de Mallemann avait observé que le pouvoir rotatoire des solutions de l'acide tartrique et de ses sels peut être notablement modifié par l'addition de sels neutres dans la solution. Darmois montre que, dans la plupart des cas, le rôle des ions des sels neutres, est de modifier l'équilibre entre les isomères et que le Diagramme de Darmois reste applicable. Il montre, en outre, l'influence produite sur le pouvoir rotatoire par le champ électrique des ions inertes ajoutés.

A cet ensemble de faits dont on admirera l'enchaînement logique, Darmois a ajouté un grand nombre de Mémoires, parus en majeure partie après son arrivée à la Sorbonne en 1926, et qui constituent sans aucun doute la plus importante contribution expérimentale apportée par un laboratoire à la théorie des solutions.

Sur la mobilité des ions en solution, sur leur hydratation, Darmois groupe un ensemble de faits dont certains ont bouleversé les conceptions théoriques admises alors. Pour expliquer la mobilité, anormalement élevée, des ions H et OH en solution, Huckel et, après lui, Bernal et Fowler, avaient admis une combinaison transitoire de l'ion H^+ avec une molécule d'eau, suivie de l'émission d'un proton. S'aidant du calcul, ils avaient même prévu que l'ion deutérium doit avoir une mobilité normale dans l'eau lourde. Darmois montre qu'au contraire cet ion a, par rapport à l'ion H^+, une mobilité $\sqrt{2}$ fois plus grande. Il est ainsi amené à supposer que les ions qui interviennent sont respectivement le deuton et le proton.

Sur les interactions entre solvant et corps dissous nous lui devons un certain nombre de résultats fort intéressants; également dans le domaine de la cryoscopie des électrolytes en solution très étendues; dans celui des constantes diélectriques et des moments polaires. Il a, en outre, totalement renouvelé la théorie du phénomène d'osmose électrique, donnée par Helmholtz et, par une expérience nouvelle très originale, montré que la signification du potentiel électrocinétique doit être totalement modifiée.

Nous lui devons aussi une très importante contribution au problème du polissage électrolytique et à la cryoscopie dans les sels fondus (cryolithe, borate de lithium) de laquelle il a tiré maints enseignements théoriques et pratiques. De façon générale on peut dire qu'Eugène Darmois a totalement renouvelé tous les domaines qu'il a abordés.

Habile expérimentateur, excellent théoricien, il fut aussi un maître incontesté; de nombreux professeurs de nos facultés lui doivent leur initiation à la recherche et lui gardent un souvenir reconnaissant; plusieurs de ses élèves occupent d'importantes situations comme directeurs de recherches de grands laboratoires industriels.

Son dévouement s'est manifesté également dans de nombreux autres domaines, à la présidence de nombreuses sociétés : Société chimique de

France, Société Française des Électriciens; il fut Secrétaire général de la Société Française de Physique pendant 13 années; depuis 1957 il faisait partie du Comité d'Action scientifique de la Défense Nationale. Dans de nombreuses conférences, en France et à l'étranger, il a apporté le fruit de ses méditations et de ses recherches; dans un grand nombre d'Ouvrages et de mises au point il a fait profiter les chercheurs de sa solide érudition.

Sa robuste santé, son inlassable activité, laissaient entrevoir pour lui une longue vieillesse consacrée à la Science; il n'en aura rien été. Atteint il y a un peu plus d'un an par un mal implacable dont ses intimes n'avaient pas entrevu la gravité, il devait être admis en septembre à l'hôpital Saint-Antoine et, malgré le dévouement inlassable des médecins, il s'éteignait dans la nuit du 4 au 5 novembre 1958.

Tous ceux qui, comme moi, ont suivi sa carrière scientifique depuis ses débuts, mesurent l'étendue de la perte que vient de connaître la Science française.

A Madame Darmois qui a été sa collaboratrice dévouée pendant de longues années, à ses enfants, à son frère Georges Darmois, Membre de notre Académie, à tous ses collaborateurs je voudrais dire toute notre tristesse et leur adresser les condoléances émues de notre Assemblée.

Notice nécrologique sur M. Henri Hitier, par M. **Maurice Lemoigne**.

Henri Hitier, qui vient de mourir à l'âge de 94 ans dans sa propriété de Revelles dans la Somme, où il était né, avait été élu en 1944 Correspondant pour la Section d'Économie rurale de l'Académie des Sciences.

Entré à l'Institut national Agronomique en 1885, il perfectionne ensuite ses connaissances scientifiques en travaillant au Laboratoire de Chimie de Müntz et en suivant les cours de Géologie de Marcel Bertrand et ceux de Géographie physique d'Albert de Lapparent.

Il complète cette formation par l'observation et l'étude directe des choses agricoles. Il parcourt la France, la Belgique, les Pays-Bas. Il visite les principales exploitations, étudie la nature des sols, le régime des eaux, le climat, les modes de culture, les résultats obtenus, cherchant à établir la corrélation qui existe entre les facteurs écologiques et les possibilités culturales.

Dès ce moment, il commence l'œuvre qu'il devait poursuivre toute sa vie.

Il entre alors dans le corps enseignant de l'Institut national Agronomique. Répétiteur d'Économie rurale, puis du Cours d'Agriculture comparée et

de Géologie agricole, professé par Risler, il devient Maître de Conférence en 1910, puis, en 1911, Professeur titulaire de la Chaire d'Agriculture comparée qu'il devait occuper jusqu'en 1935.

Les nombreux ingénieurs agronomes qui ont suivi ses cours gardent un souvenir profond de son enseignement solidement documenté, vivant et complété par des visites des grandes exploitations agricoles.

Mais Hitier continue à voyager dans toutes les régions naturelles en France, en Europe, en Afrique du Nord, pour parfaire et compléter ses connaissances des réalités agricoles.

Il étudie les divers types d'exploitation, compare les modes de culture, les résultats obtenus en fonction des conditions économiques.

Il ne se contente pas de cette analyse de la chose agricole : il veut être praticien.

Il dirige l'exploitation de sa propriété de Revelles et accepte la direction technique d'autres domaines.

Les résultats qu'il obtient dans la propriété du Prince de Monaco à Marchais et à Sainte-Suzanne dans l'Aisne sont un bel exemple de ce que fut l'œuvre d'Henri Hitier.

Ayant analysé comme il l'a fait depuis le début de sa carrière les facteurs écologiques et économiques qui caractérisent une région, un domaine, et conditionnent le succès ou l'échec d'une exploitation agricole, il applique ses connaissances à ce cas particulier et en fait une synthèse. Grâce à un aménagement rationnel des cultures en fonction du climat et du sol, un choix judicieux des façons culturales et des moyens de fertilisation, il obtient, dans des terres siliceuses peu fertiles, des récoltes de céréales et de betteraves, non seulement belles au point de vue technique, mais encore rémunératrices.

Ce succès est une véritable démonstration de ce que peut faire la conduite scientifique d'une exploitation agricole.

Professeur et agronome, praticien remarquable, Henri Hitier a aussi été un écrivain agricole de grande classe.

On lui doit de nombreuses monographies de régions agricoles, de grandes exploitations de Pologne, de Roumanie, d'Allemagne, parues notamment dans les *Annales de l'Institut national Agronomique*, dans le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie*, dans la *Revue des Deux-Mondes*.

Nous lui devons également divers Traités. Celui sur les plantes industrielles a rendu service à de nombreux cultivateurs.

En outre, Henri Hitier a eu une action considérable sur le monde agricole par son talent de journaliste. Pendant de longues années il a fait une œuvre de vulgarisation extrêmement efficace. Sans rien perdre de sa rigueur scientifique, grâce à son style élégant et précis, il a su parler à tous et se faire comprendre de tous.

En terminant, il convient de rappeler que depuis 1925 Henri Hitier a été Secrétaire perpétuel, puis Secrétaire perpétuel honoraire de l'Académie d'Agriculture de France. Il s'est dévoué à cette tâche avec tact, simplicité et efficacité, et sut acquérir le respect et l'amitié de tous ses confrères.

Officier de l'Instruction publique, Commandeur du Mérite agricole, Henri Hitier était Grand Officier de la Légion d'honneur.

Il a été un des grands agronomes de notre pays.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les systèmes d'équations différentielles périodiques.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Après un bref complément ajouté à la Note précédente sur le même sujet ($r = 2$), l'auteur aborde l'étude du système de $r-1$ équations à coefficients périodiques par rapport aux $r-1$ fonctions inconnues et à la variable indépendante. Généralités. Premier examen du cas $r=3$.

I. J'ajoute ces quelques lignes en conclusion à ma dernière Note ([1]). Il faut traduire en conditions suffisantes remplies par $d\theta_1/d\theta_0$, puis par la fonction $A(\varphi, \theta)$, d'après $\log d\theta/d\theta_0 = \int_{\varphi_0}^{\varphi} [\partial A(\varphi, \theta)/\partial\theta]\, d\varphi$ où $\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi)$, les hypothèses relatives à $\omega(\tau)$ pour $\varphi = 0$, et solidairement à $d\theta/dt$ (pour φ_0 quelconque) à savoir : d'abord l'absolue continuité de $\omega(\tau)$ (transitivité forte de G. Birkhoff), puis l'existence pour $\omega(\tau)$ d'une dérivée à carré sommable, ou même de nombres de dérivés bornés. La continuité (exclusion du cas singulier de Poincaré) est assurée si V, variation totale de $\log d\theta_1/d\theta_0$ sur un intervalle $a < \theta < a+1$ est finie. Il suffit pour cela que $V(\varphi)$, variation totale de $\partial A(\varphi, \theta)/\partial\theta$ en θ sur le même intervalle soit sommable, d'après $V \leqq \int_0^{a+1} V(\varphi)\, d\varphi$. Enfin, problème capital, il faudrait déduire de $A(\varphi, \theta)$, sans intégrer l'équation, la valeur du coefficient de rotation α.

II. Le système de $r-1$ équations différentielles périodiques du premier ordre pour $r > 2$ pose des problèmes difficiles. Je ne prétendrai nullement à les résoudre. J'énoncerai certaines d'entre eux, après avoir montré la complexité des cas possibles. Celle-ci ne doit pas cependant décourager l'effort des chercheurs. Car le sujet intéresse trop profondément la Mécanique analytique pour être négligé.

Soit $F(\varphi, \theta_1, \ldots, \theta_{r-1})$ un vecteur à $r-1$ composantes, continu en les (φ, θ_m), admettant en chacune de ces r variables la période 1. Soient M^r et Θ^{r-1} les groupements respectifs de nombres (φ, θ_m) et (θ_m). On donne le système de $r-1$

équations :

$$(1) \qquad \frac{d\Theta^{r-1}}{d\varphi} = F(M^r) = F(\varphi, \Theta^{r-1}).$$

On suppose que par tout point $M_0^r(\varphi_0, \Theta_0^{r-1})$ il passe une trajectoire $T(M_0^r)$ et une seule, $M^r = f(M_0^r, \varphi)$, avec $M_0^r = f(M_0^r, \varphi_0)$. Deux trajectoires ne peuvent avoir un point commun sans se confondre l'une avec l'autre sur tout leur parcours.

Deux représentations géométriques du système M^r sont à envisager.

D'une part, F prenant la même valeur pour tous les systèmes $(\varphi + q, \theta_m + q_m)$, où les q, q_m sont des entiers quelconques, ces systèmes auront une représentation unique par un point M^r d'un tore S^r omnicirculaire à r dimensions dans l'espace cartésien U^{r+1} à $r+1$ dimensions.

φ sera la longitude principale, $\theta_1, \ldots, \theta_{r-2}$ les longitudes secondaires, θ_{r-1} la latitude. Les angles sont mesurés par des arcs de la circonférence de longueur 1.

Cette figuration répond à la réalité physique. Car tous les systèmes conguents entre eux par les périodes définissent un même élément concret.

C'est une curiosité, dépourvue ici de tout intérêt, que de chercher l'expression analytique du point M^r décrivant S^r. Le lecteur examinera si la formule suivante est exacte.

Soit j_m $(m = 1, 2, \ldots, r+1)$ le vecteur unitaire porté par l'axe $O\theta_m$ (avec $\theta_r = \varphi$). Le vecteur OM^r étant $\sum_{m=1}^{m=r+1} A_m^{r+1} j_m$, et si $l_r > l_{r-1} + l_{r-2} + \ldots + l_0$, avec $l_0 = A_1^1 = 0$, on passe de OM^{l-1} à OM^l simplement en remplaçant $A_1^l j_1$ par $(l_l + A_1^l)(j_1 \cos 2\pi\theta_l + j_{l+1} \sin 2\pi\theta_l)$.

Le problème essentiel étant celui de la stabilité des trajectoires, l'étude fondamentale est celle de l'ensemble d'accumulation de chaque trajectoire $T(M_0^r)$. On entend par cet ensemble celui des points du tore S^r dans tout voisinage desquels $T(M_0^r)$ passe pour une suite infinie de valeurs de φ, chacune surpassant la précédente d'au moins $1 - \varepsilon$ (ε indépendant et $0 < \varepsilon < 1$) [Un cycle coïncide avec son ensemble d'accumulation]. On ramène la question à celle de l'ensemble d'accumulation des points de rencontre de $T(M_0^r)$ avec un tore-méridien $C^{r-1}(\varphi_0)$ de dimension $r-1$, section de S^r par $\varphi = \varphi_0$. Pour $\varphi = \varphi_0 + n$. $T(M_0^r)$ revient en un point M_n^r, sur $C^{r-1}(\varphi_0) \equiv C^{r-1}(\varphi_0 + n)$.

Tout point P de $C^{r-1}(\varphi_0)$ est aussi bien un point M_n^r qu'un point M_0^r. Car si, P étant d'abord pris pour M_0^r, on fait ensuite commencer la trajectoire $T(P)$ au point P_{-n}, P devient un M_n^r.

La correspondance M_0^r, M_n^r est une transformation topologique (biuniforme et continue) de $C^{r-1}(\varphi_0)$ en lui-même; et de S^r en lui-même, quand φ_0 varie. La trajectoire $T(M_0^r)$ est dite *stable* si chacun de ses points (il suffit d'un seul) en est point d'accumulation, ou si l'ensemble M_n^r est dense en lui-même sur $C^{r-1}(\varphi_0)$.

D'autre part, on représentera le système (φ, θ_m) par le point N^r ayant ces r nombres pour coordonnées dans l'espace cartésien U^r à r dimensions. Un point M^r de S^r peut être figuré par l'un quelconque des points $(\varphi + q, \theta_m + q_m)$ en infinité. Mais si les coordonnées de M_0^r ont été choisies entre toutes les possibles, le point initial N_0^r est déterminé, et la trajectoire $T(M_0^r)$ décrite continûment par M^r sur S^r est figurée dans U^r par une ligne unique et déterminée $t(N_0^r)$, décrite continûment par un point N^r homologue caractérisé de M^r. Changer les coordonnées attribuées à M_0^r reviendra à substituer à $t(N_0^r)$ ses translations par $(\varphi_0 + q, \theta_{m,0} + q_m)$. Ces diverses courbes couperont les plans $\varphi = \varphi_0$, $\varphi = \varphi_0 + n$ en tous les représentatifs dans U^r des points M_n^r où $T(M_0^r)$ coupe $C^{r-1}(\varphi_0)$.

La représentation dans U^r est avantageuse si l'on s'intéresse à l'allure asymptotique du vecteur $\Theta^r - \Theta_0^r$ pour $|\varphi - \varphi_0|$ infini, particulièrement si l'on recherche l'ensemble d'accumulatiou du vecteur $(\Theta^r - \Theta_0^r)/(\varphi - \varphi_0)$, ensemble ne différant pas de celui des vecteurs $(\Theta_n^r - \Theta_0^r)/n$.

III. On peut penser que le cas de $r = 3$ révèle dans leur essentiel les conditions rencontrées dans le cas général. Nous allons aborder cette étude particulière.

Soient : $F(x, y, z)$ un vecteur à deux composantes, continu, périodique de période 1 en x, y et z; M, X les systèmes de nombres (x, y, z), (x, y); enfin les équations différentielles :

$$\frac{dX}{dz} = F(M) = F(X, z),$$

d'intégrale générale $X = f(z_0, X_0, z)$ avec $X_0 = f(z_0, X_0, z_0)$. Le tore S^3 est représenté dans U^3 par le cube $K_0(0 \leqq (x, y, z) \leqq 1$ (et par un quelconque de ses congruents). Un point à i coordonnées nulles possède dans K_0, 2^i figurations.

Le tore à deux dimensions $C^2(0)$ sera considéré dans l'espace habituel. Quand z varie à partir de 0, le tore $C^2(z)$ disparaît immédiatement dans U^3 pour reparaître identique à $C^2(0)$ chaque fois que z passe par une valeur entière.

1. $C^2(0)$ coupé par les cercles $x=0$, $y=0$ est figuré dans le plan $z=0$ de U^3 par le carré G_0 base de K_0, avec les sommets $A_0(0, 0)$, $B_0(1, 0)$, $D_0(1, 1)$, $C_0(0, 1)$; $N_0(x_0, y_0, 0)$ décrivant G_0, l'extrémité $N_1(x_1, y_1, 1)$ de l'arc $0 \leqq z \leqq 1$ de la trajectoire $t(N_0)$ décrit une figure G_1; $t(A_0), \ldots, t(C_0)$ se terminent par $A_1(\xi_1, \eta_1)$, $B_1(\xi_1 + 1, \eta_1)$, $D_1(\xi_1 + 1, \eta_1 + 1)$, $C_1(\xi_1, \eta_1 + 1)$. Les côtés rectilignes $\lambda_0(A_0B_0)$, $\lambda'_0(C_0D_0)$, $\mu_0(A_0C_0)$, $\mu'_0(B_0D_0)$ de G_0 sont devenus des lignes $\lambda_1(A_1B_1)$, $\lambda'_1(C_1D_1)$, $\mu_1(A_1C_1)$, $\mu'_1(B_1D_1)$ limitant G_1; λ'_1 se déduit de λ_1 et μ'_1 de μ_1, par les translations respectives $(x, x; y, y+1)$ ou $(0, 1)$ et $(x, x+1; y, y)$ ou $(1, 0)$.

Le principe fondamental (p) est qu'une ligne simple l_0 décrite par N_0 dans G_0 se change dans G_1 en une ligne l_1 non seulement simple, mais encore

ne présentant aucune corde de longueur entière, parallèle à l'un des axes Ox, Oy [sauf si les extrémités de l_0 sont deux points congrus $(x, 0)$ et $(x, 1)$, ou $(0, y)$ et $(1, y)$, ou $(0, 0)$ et $(1, 1)$; il en est alors de même pour les extrémités de l_1]. Ces principes s'appliquent à chacune des lignes λ_1, μ_1, $\lambda_1+\mu_1$, $\lambda_1+\mu'_1$. Ce principe peut encore s'énoncer ainsi, en (p') : l_1 est disjointe de toutes ses translations (p, q) (le même cas particulier étant réservé). Si ces principes étaient mis en défaut, les trajectoires $T(M_0)$, $T(M'_0)$ issues de deux points de $C^2(0)$ distincts, arriveraient confondues sur $C^2(0) = C^2(1)$, pour $z = 1$.

2. Réciproquement, considérons dans le plan $z = 1$ un domaine G'_1 vérifiant les conditions précédentes. Il est limité par quatre lignes λ_1, μ_1, $\lambda'_1 = \lambda_1 + (0, 1)$, $\mu'_1 = \mu_1 + (1, 0)$, satisfaisant au principe (p). Toutes les translatées de λ_1 et de μ_1 sont disjointes, sauf éventuellement par leurs extrémités, qui sont les congruentes par $(0,1)$, $(1,0)$, $(1, 1)$ d'un même point A_1, (ξ_1, η_1). Il en résulte que ces lignes partagent le plan $z = 1$ en régions disjointes égales.

Chaque point N_0 de G_0 a un congruent et un seul dans G'_1, à moins que N_0 n'ait deux ou quatre congruents sur le contour de G'_1. Chacune des régions a l'aire 1.

Car si R est leur aire et d leur diamètre, celles, en nombre n^2, dont les quatre sommets appartiennent au carré de sommets opposés A_1 et $(\xi_1 + n, \eta_1 + n)$ ont une aire totale égale à $n^2 + 4\delta n d$ avec $\delta^2 < 1$, et à $n^2 R$ en même temps. Donc $R = 1$.

Établissons entre N_0 décrivant G_0 et N_1 décrivant G'_1 une correspondance continue, échangeant λ_0 et λ_1, μ_0 et μ_1. Bien entendu les points N_0 congruents, comme les points N_1 congruents, sont tenus pour identiques. Admettons maintenant la possibilité de joindre N_0 à son homologue N_1 par une ligne $t^1(N_0)$ où z croît de 0 à 1, orthogonale aux deux plans $z = 0$ et $z = 1$ (pour assurer les raccordements ultérieurs). En outre toutes les lignes $t^1(N_0)$, variant continûment avec N_0, et douées de tangentes uniformément continues, sont deux à deux disjointes. Nous relierons par exemple A_0 à A_1 par la ligne $[ux_1, uy_1, (2/\pi)\arcsin\sqrt{u}]$, u variant de 0 à 1. La même ligne translatée joindra B_0 à B_1, etc. La section par le plan de cote z des $t^1(N_0)$ quand N_0 décrit λ_0, μ_0 ... donnera des lignes $\lambda(z)$, $\mu(z)$ ... qui devront satisfaire au principe (p) et assureront le passage continu de λ_0, ... à λ_1, ... La section $G(z)$ par le plan de cote z de l'ensemble des $t^1(N_0)$, N_0 décrivant la totalité de G_0 devra avoir les propriété de G'_1.

Si maintenant N_1 a pour congruent ν_0^1 dans G_0, et si ν_1^2 est dans G'_1 le correspondant de ν_0^1, la translation de $t^1(\nu_0^1)$ amenant ν_0^1 sur N_1 donnera l'arc $t^2(N_0)$ de $t(N_0)$ dans l'intervalle $1 < z < 2$. Et ainsi de suite. dX/dz sera bien une fonction de X et de z remplissant les conditions imposées à l'équation (1). Nous en concluons la possibilité pour tout domaine G'_1 conforme aux hypothèses énoncées d'être le domaine G_1 relatif à une équation (1) (largement indéterminée, de toute évidence).

3. Examinons si les conditions imposées à G_1 réduisent beaucoup la complexité des configurations admissibles. Occupons-nous d'abord du principe (p). C étant un arc de courbe d'extrémités P, Q, considérons les cordes de C parallèles à PQ, et soit E(C) l'ensemble de leurs longueurs. l désignant la longueur de PQ, s'il existait un nombre positif η indépendant de C, tel que E(C) contînt le segment $(0, \eta l)$, on en déduirait immédiatement que λ_1 ne pourrait rencontrer aucune des lignes $\xi_1 + up$, $\eta_1 + uq$ pour $u > 1/\eta$, ni leurs translations $(1, 0)$, p et q prenant toutes les valeurs entières. Mais *ce nombre* η *n'existe pas*. Montrons-le.

Lemme. — *Les lignes* L *et* L′ *comprises dans la bande* $0 \leqq y \leqq h$ *et joignant respectivement* $I(a, 0)$ *à* $H(c, h)$ *et* $I'(a', 0)$ *à* $H'(c', h)$, *l'ensemble* E(L, L′) *des mesures des segments (dirigés)* SS′ *parallèles à* Ox, S *étant sur* L, S′ *sur* L′, *contient le segment* $(a' - a, b' - b)$.

Si la proposition est vraie quand L et L′ sont remplacées par des lignes s'écartant de L et de L′ de moins de ε positif, indépendant quelconque, elle sera encore exacte pour L et L′. Nous supposons que :

1° L et L′ sont des lignes brisées contenues, sauf par leurs extrémités I, H, I′ H′, dans la bande $0 < y < h$;

2° L ni L′ n'ont pas de côté horizontal;

3° Les ordonnées h_m des sommets maximums ou minimums de L et de L′ sont toutes distinctes; $h_0 = 0 < h_1 < \ldots < h_{r-1} < h_r = h$.

Nous déplaçons continûment le segment SS′ en partant de II′. Quand nous rencontrons sur L (sur L′) un sommet maximum ou minimum, S (S′) conserve son sens de parcours sur L (sur L′), S′ (S) inverse le sien sur L′ (sur L). Pour $h_{i-1} < y < h_i$, S et S′ se déplacent dans un sens invariable sur L et sur L′ à la fois.

Soit l_i quelconque vérifiant $h_{i-1} < l_i < h_i$. La droite $y = l_i$ coupe L et L′ en des points $K_{i,p}$, $K'_{i,q}$ que nous numérotons en p et q dans l'ordre des rencontres sur L sur L′ parcourus dans un sens constant de I en H, de I′ en H′. La règle sera la suivante : Si pour un même $K_{i,p}$, SS′ coïncide dans son déplacement avec plusieurs segments $K_{i,p}K'_{i,q}$, les indices q successifs croissent. Même règle en échangeant les K et les K′, p et q. Le segment (dirigé) SS′ passe ainsi continûment de $a' - a$ à $c' - c$.

1. Si C est une ligne située dans le demi-plan $y \geqq 0$ et d'extrémités $(a, 0)$, $(b, 0)$, avec $a < b$, l'ensemble E(C) contient le segment $(0, b - a)$. [Cette proposition et le lemme ont été établis par M. Choquet ([2]).]

Soit $\tau(ab, h)$ la ligne brisée de trois côtés $[x = a,\ y(h - y) \geqq 0]$. $(a \leqq x \leqq b,\ y = h)$, $[x = b,\ (h - y)y \geqq 0]$; $E(\tau)$ est effectivement le segment $(0, b - a)$.

2. C *et* C′ *étant deux lignes situées dans le demi-plan* $y \geqq 0$, *ayant pour extrémités respectives* $I(a, 0)$, $J(b, 0)$ *et* $I'(a, 0)$, $J'(b', 0)$ $(b > a,\ b' > a')$, *pour ordonnées maximums* h *et* h', *l'ensemble* E(C, C′) *des mesures des segments dirigés* SS′ *parallèles à* Ox, S *étant sur* C, S′ *sur* C′, *contient :*

si $h > h'$, *les deux segments* $(a' - a, b' - a)$, *et* $(a' - b, b' - b)$;

si $h = h'$, *le segment* $(a' - b, b' - a)$.

E(C, C') est identique à ces segments si $C \equiv \tau(ab, h)$, $C' \equiv \tau(a'b', h')$.

3. *Exemple négatif.* — Sur le segment PQ(o, $4n$) de l'axe des x (n entier > 0), marquons, pour $0 \leqq p \leqq n-1$, les points $4p$, $4p+1$, $4p+(3/2)$, $4p+2$, $4p+3$, $4p+(7/2)$, $4(p+1)$. Ils séparent les segments $\gamma_{p.1}, \ldots, \gamma_{p.6}$. Si $h > h' > 0$, $k > k' > 0$, soit C la courbe composée des arcs $\tau(\gamma_{p.1}, h)$, $\tau(\gamma_{p.2}, -k')$, $\tau(\gamma_{p.3}, h')$, $\tau(\gamma_{p.4}, -k)$, $\tau(\gamma_{p.5}, h')$, $\tau(\gamma_{p.6}, -k')$. Pour C, $l = 4n$.

L'ensemble E(C) ne renferme aucun des intervalles $[4q+(5/2), 4q+3]$ soit $l[q/n + 5/(8n), (q/n) + 3/(4n)]$, pour $q = 0, 1, \ldots, n-1$. Le nombre η n'existe donc pas. Bien entendu, si les lignes de C perpendiculaires à ox sont modifiées infiniment peu, il en serait de même de la conclusion.

D'ailleurs les exemples que nous donnerons de domaines G_1 contredisent la conséquence que nous tirions plus haut d'une valeur non nulle de η.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1072.

(2) *Bull. de la Soc. math.*, 1943.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur les cheminées d'équilibre déversantes avec étranglement.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Jacques Dat**.

Les résultats théoriques obtenus par l'emploi d'une méthode analytique de calcul des cheminées d'équilibre déversantes munies d'un étranglement sont confirmés par l'expérience avec une bonne approximation.

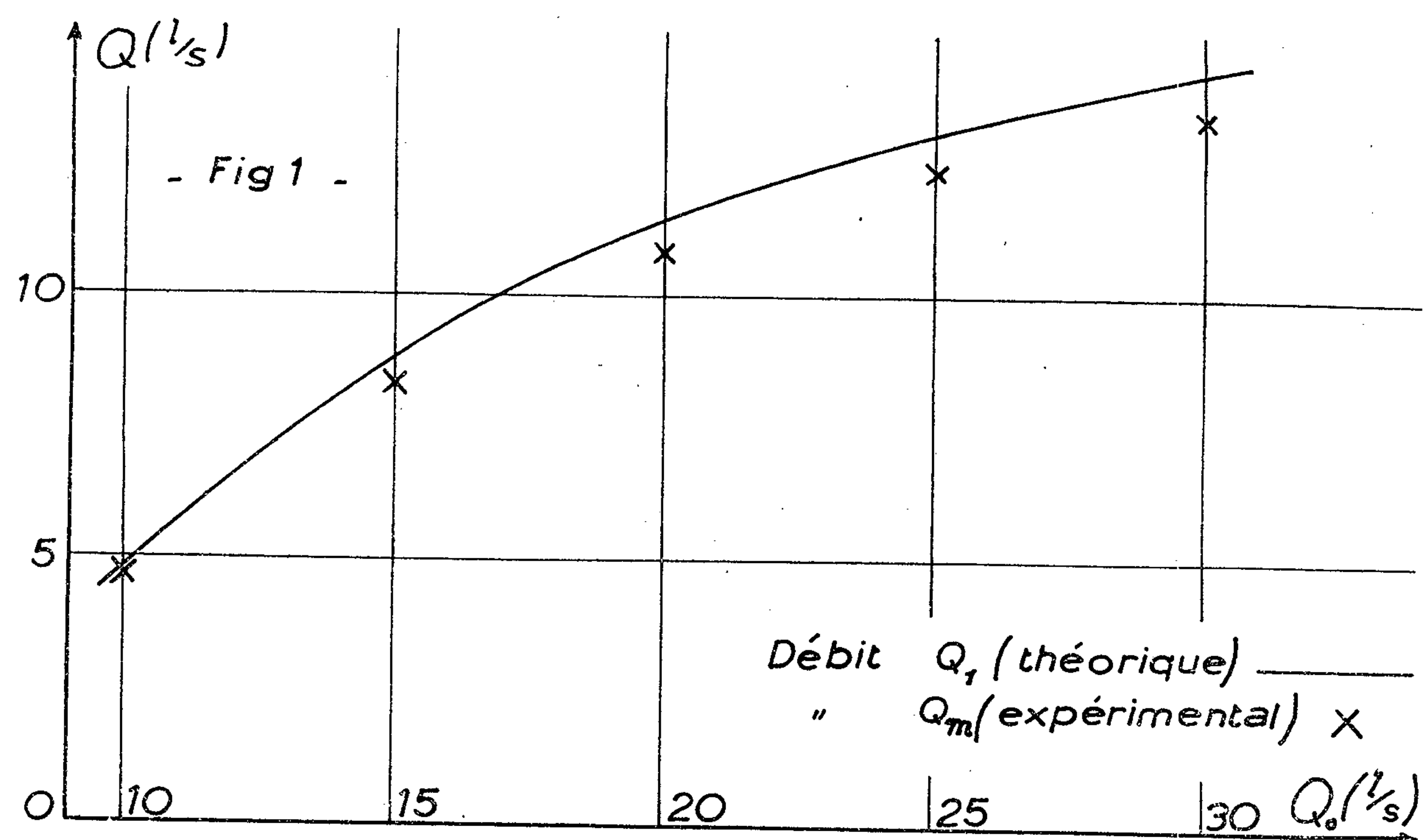
Dans un travail antérieur (1), l'un de nous a proposé une méthode analytique de calcul des chambres d'équilibre déversantes basée sur une hypothèse simplificatrice.

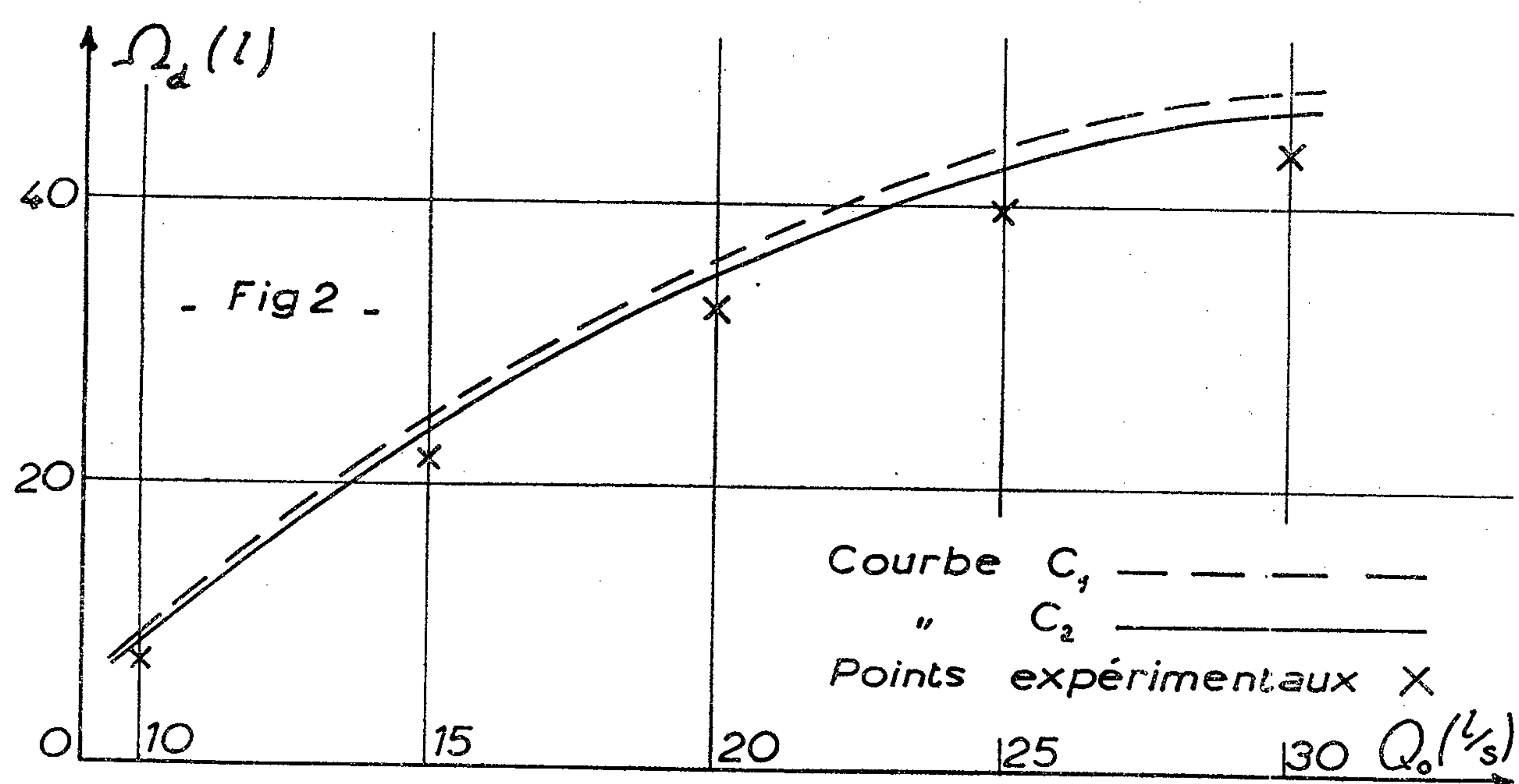
Celle-ci suppose que le plan d'eau dans la cheminée se fixe à partir de l'instant t_1 où il atteint la cote A du seuil au-dessus du niveau statique (hypothèse I) ou la cote $A + 0{,}5\ h_1$ (hypothèse II), h_1 désignant la charge nécessaire pour le déversement du débit Q_1 qui arrive dans la chambre à à l'instant t_1 à la suite d'un arrêt complet instantané du débit des turbines.

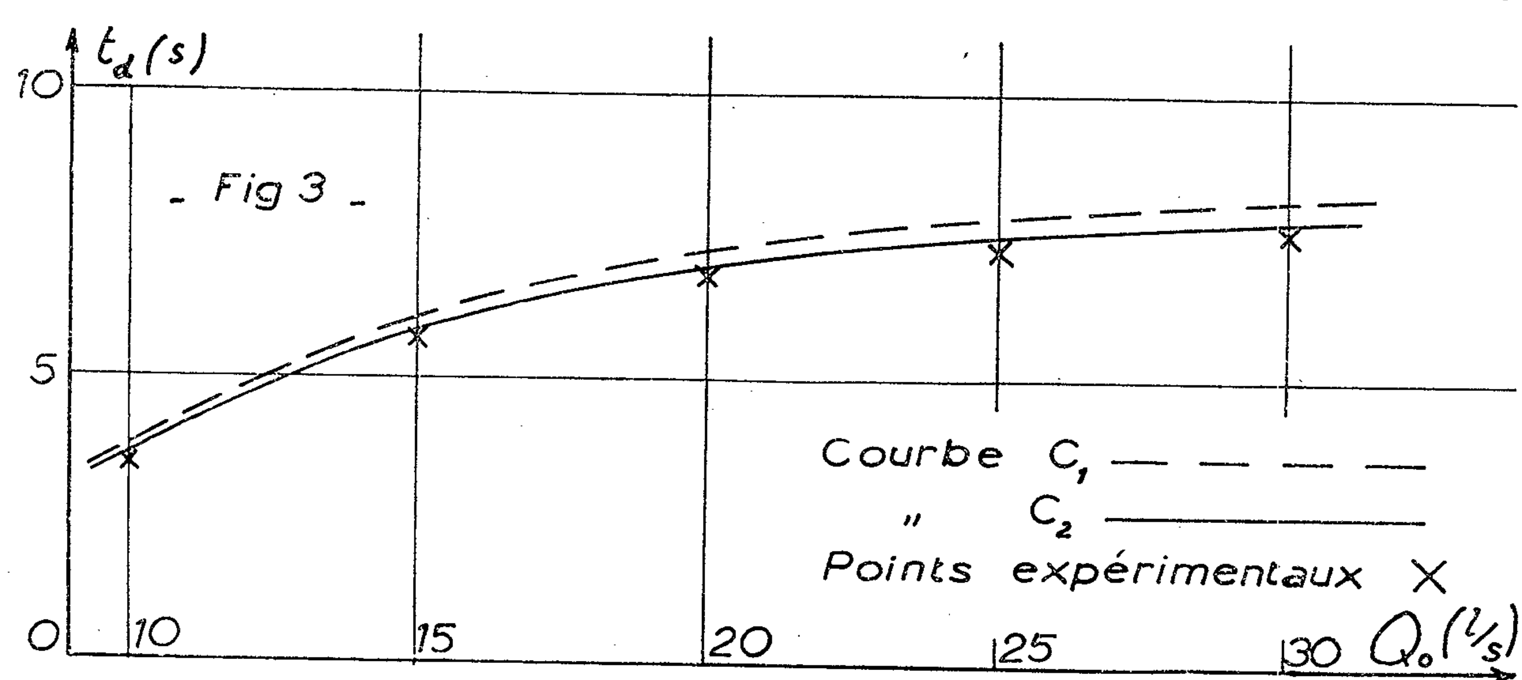
Dans une Note précédente, nous avons indiqué les résultats de l'étude expérimentale que nous avons obtenus dans l'étude d'une cheminée déversante ordinaire (2). Dans la Note actuelle, nous comparons aux résultats théoriques les valeurs que nous ont fournies nos expériences concernant une chambre d'équilibre à étranglement.

Les débits sont mesurés par un déversoir étalonné; les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électriquement au moyen d'un appareil étudié par l'un de nous (3); le volume total déversé Ω_d est recueilli dans un récipient de grande capacité qui a été étalonné au préalable.

Grâce à un déversoir mobile à niveau constant, le niveau statique peut être


Q(l/s)
- Fig 1 -
10
5
0
10
15
20
25
30
Q₀(l/s)
Débit Q₁ (théorique)
" Qm(expérimental) ×


Ω_d (l)
40
- Fig 2 -
20
0
10
15
20
25
30
Q₀(l/s)
Courbe C₁
" C₂
Points expérimentaux ×


t_d (s)
10
- Fig 3 -
5
0
10
15
20
25
30
Q₀(l/s)
Courbe C₁
" C₂
Points expérimentaux ×

modifié : nous avons étudié trois valeurs différentes de la hauteur de seuil déversant A : 8,85, 13,6 et 18,65 cm.

Pour chacune d'elles, les manœuvres de fermeture instantanées ont été effectuées pour cinq valeurs du débit Q_0 du régime permanent initial : $Q_0 = 10$, 15, 20, 25 et 30 l/s.

Pour les trois valeurs de A, les résultats obtenus mettent en évidence les mêmes caractéristiques. Dans cette Note, nous nous bornerons à l'examen des expériences relatives à $A = 13,6$ cm.

La figure 1 compare à la courbe des valeurs théoriques du débit Q_1 les valeurs expérimentales obtenues pour le débit déversant maximum Q_m. Ces dernières résultent de l'enregistrement de la charge maximum atteinte au-dessus du seuil et d'un étalonnage préalable du déversoir en régime permanent. Comme il résulte de considérations théoriques Q_1 est toujours supérieur à Q_m.

Sur la figure 2, les courbes C_1 et C_2 d'abscisses Q_0 et d'ordonnées Ω_d ont été calculées à partir de la méthode analytique avec l'hypothèse I pour C_1 et l'hypothèse II pour C_2. Les points expérimentaux se placent sous les deux courbes, ce qui montre que l'écart apporté par la méthode analytique approchée est dans le sens de la sécurité et qu'il est beaucoup plus faible dans le cas de l'hypothèse II.

La figure 3 fournit des résultats analogues en ce qui concerne le temps de déversement t_d.

(1) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.
(2) L. ESCANDE et J. DAT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 989.
(3) J. NOUGARO, J. DAT et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

M. **HENRI VILLAT** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le tome II de l'Ouvrage de M. LOUIS ROBIN, *Fonctions sphériques de Legendre, et fonctions sphéroïdales*. J'ai écrit la *Préface* du premier tome de ce Travail important qui a vu le jour en 1957; il contenait la théorie générale et les plus immédiates des applications. Le présent tome est plus spécialement consacré à l'étude des fonctions dites associées des fonctions de Legendre. Il est superflu de rappeler combien le secours de ces fonctions est utile dans de nombreux problèmes de Physique mathématique, où l'on voit intervenir, tout naturellement, des développements en séries dont les termes sont des fonctions de l'espèce indiquée plus haut, ou bien s'y rattachent immédiatement.

L'Ouvrage actuel rendra donc les plus grands services aux Mathématiciens qui estiment que la vraie valeur d'une théorie se mesure à l'importance des applications qu'elle permet de réaliser dans la connaissance, si difficile, des

phénomènes naturels. On doit donc souhaiter à cet Ouvrage tout le succès qu'il mérite, fruit d'un long et laborieux effort, destiné à faciliter aux chercheurs l'accès de théories difficiles ou peu connues.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie d'un fascicule sur la *Fondation Singer-Polignac* (1928-1958) dont il préside le Conseil d'Administration.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Paul Pascal** :

Institut français du Pétrole. *Combustion des mélanges gazeux. Communications présentées au XVIe Congrès international de l'Union internationale de chimie pure et appliquée. Paris,* 1957.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Frits Zernike** est élu Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de Lord *Cherwell of Oxford*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jacques Samain** est adjoint à la délégation précédemment désignée à la **Conférence internationale sur l'Information scientifique** qui doit se réunir à Washington, du 19 au 23 novembre 1958.

CORRESPONDANCE.

MM. **Henri Termier** et **Jean Wyart** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Charles Mauguin*.

L'Académie est informée de la réunion du **IIe Congrès international de pathologie infectieuse**, qui aura lieu à Milan, du 6 au 10 mai 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The theory of oscillations*, by Nicolas Minorsky ;

2° SOPHIE PICCARD. *Les groupes que peuvent engendrer trois éléments a, b, c, générateurs d'un groupe multiplicatif, qui satisfont le système non exhaustif de relations fondamentales* $a^2=1$, $b^2=1$, $c^2=1$, $(ab)^3=1$, $(ac)^3=1$, $(bc)^3=1$.

3° *Ciba Foundation symposium on amino acids and peptides with antimetabolic activity*;

4° HANS E. THALMANN. *Bibliography and index to new genera, species, and varieties of Foraminifera for the year* 1955;

5° JOSÉ BURGER. *Contribução para a organizaçao da tabela de composição química dos alimentos Brasileiros.* Volume I. — *Pesquisas enzimológicas.* Volume I.

6° E. K. KHARADZE. *The Abastumani astrophysical Observatory.*

THÉORIE DES GROUPES. — *La notion de composantes dans un groupe dirigé.* Note de M. **ROMULUS CRISTESCU**, présentée par M. Paul Montel.

Nous étendons la notion de composante (sous-groupe ordonné facteur direct) et celle de projection [1] pour les groupes dirigés « qui ont la propriété de décomposition des éléments ». Avec ces notions nous donnons pour les groupes mentionnés, un théorème d'immersion dans un certain produit de composantes, et deux théorèmes relatifs aux représentations des éléments à l'aide des projections [2].

Soit $\mathfrak{X}$ un groupe dirigé [3] ayant la propriété de décomposition des éléments, c'est-à-dire [4] : si $x \leqq y+z$ et $x, y, z \geqq 0$, alors il existe $x_1, x_2 \geqq 0$ tels que $x_1+x_2=x$, aussi que $x_1 \leqq y$ et $x_2 \leqq z$. On sait que la condition qu'un groupe ordonné $\mathfrak{X}$ soit dirigé, est équivalente à la condition que $\mathfrak{X}=\mathfrak{X}_+ - \mathfrak{X}_+$, où $\mathfrak{X}_+$ est l'ensemble des éléments positifs de $\mathfrak{X}$. On peut vérifier également que *si* U *est un opérateur défini et additif sur* $\mathfrak{X}_+$, *et à valeurs en* $\mathfrak{X}_+$, *alors il peut être prolongé uniquement à un opérateur additif (et positif) sur* $\mathfrak{X}$, *en posant* $U(x)=U(y)-U(z)$ *pour* $x=y-z$ $(y, z \in \mathfrak{X}_+)$.

Avec la propriété de décomposition des éléments, on peut vérifier encore les propositions suivantes :

(*a*) Si $0=x \wedge y$, alors $x+y=x \vee y$;

(*b*) Si $0=x \wedge z=y \wedge z$, alors $0=(x+y) \wedge z$;

(*c*) Si $x+y=u+v$ et $0=x \wedge v=y \wedge u$, alors $x=u$ et $y=v$.

Soit maintenant un ensemble $A \subset \mathfrak{X}_+$. Nous désignons par A^*, l'ensemble des éléments $x \in \mathfrak{X}_+$ tels que $0=x \wedge y$ pour tout $y \in A$. Si G est un sous-groupe dirigé de $\mathfrak{X}$, nous désignons par G^*, l'ensemble $G_+^* - G_+^*$.

La proposition suivante est vraie :

Si Q_0 *est un sous-ensemble de* $\mathfrak{X}_+$ *ayant la propriété que pour tout* $x \in \mathfrak{X}_+$, *il existe* $x' \in Q_0$ *et* $x'' \in Q_0^*$ *tels que* $x=x'+x''$, *alors les éléments* x', x'' *sont uniquement définis. Les ensembles* $Q=Q_0-Q_0$ *et* $Q^*=Q_0^*-Q_0^*$ *sont des sous-groupes dirigés.*

Définition 1. — Un sous-groupe dirigé $Q \subset \mathfrak{X}$ sera appelé une *composante* de $\mathfrak{X}$ si pour tout $x \in \mathfrak{X}_+$, il existe $x' \in Q_+$ et $x'' \in Q_+^\star$ tels que $x = x' + x''$. Nous appelons *projecteur* généré par Q et nous le désignons par $[Q]$, l'opérateur défini pour $x \geqq 0$ par l'égalité $[Q]x = x'$ où $x = x' + x''$, $x' \in Q_+$, $x'' \in Q_+^\star$, et pour x quelconque, par l'égalité

$$[Q]x = [Q]y - [Q]z.$$

où $x = y - z$, avec $y,\ z \geqq 0$.

L'élément $[Q]x$ sera appelé la *projection* de x sur Q.

Il est aisé de vérifier que *l'opérateur* $[Q]$ *est additif et monotone et que*

(i) $[Q]x = x$ est équivalent à $x \in Q$;

(ii) $[Q]x = 0$ est équivalent à $x \in Q^\star$.

Est valable aussi la proposition suivante :

Si Q *est une composante, alors* $Q^\star$ *est aussi une composante* ([5]) *et tout élément* $x \in \mathfrak{X}$ *peut être décomposé uniquement sous la forme* $x = x' + x''$ *avec* $x' \in Q$ *et* $x'' \in Q^\star$. *De plus, les égalités* $x' = [Q]x$ *et* $x'' = [Q^\star]x$ *sont valables.*

Définition 2. — Un système $\{Q_\xi\}_{\xi \in \Xi}$ de composantes sera appelé *total*, si la validité pour tout $\xi \in \Xi$ des inégalités

$$[Q_\xi]x \geqq 0,$$

impliquent $x \geqq 0$.

Nous pouvons maintenant énoncer notre principal théorème. Nous dirons, comme ordinairement, qu'un groupe ordonné $\mathfrak{X}$ est *plongé* dans un groupe ordonné $\mathfrak{Y}$, si $\mathfrak{X}$ est isomorphe à une partie de $\mathfrak{Y}$.

Théorème 1. — *Lorsque* $\{Q_\xi\}_{\xi \in \Xi}$ *est un système total de composantes de* $\mathfrak{X}$, *alors* $\mathfrak{X}$ *est plongé dans le groupe dirigé produit* $\mathfrak{Y} = \prod_{\xi \in \Xi} Q_\xi$.

De ce théorème résulte :

Théorème 2. — *Lorsque* $\{Q_\xi\}_{\xi \in \Xi}$ *est un système total de composantes de* $\mathfrak{X}$, *alors tout élément* $x \in \mathfrak{X}$ *peut être représenté sous la forme*

$$x = \bigvee_{\xi \in \Xi} y_\xi - \bigvee_{\xi \in \Xi} z_\xi, \qquad \text{où } y_\xi,\ z_\xi \geqq 0 \qquad \text{et} \qquad y_\xi - z_\xi = [Q_\xi]x.$$

Supposons maintenant que dans $\mathfrak{X}$ la loi de la distributivité complète est valable : si $\bigvee_{\xi \in \Xi} x_\xi$ existe, et si $x_\xi \wedge x$ existe aussi pour tout $\xi \in \Xi$, alors

$$\bigvee_{\xi \in \Xi} (x_\xi \wedge x) = \left(\bigvee_{\xi \in \Xi} x_\xi\right) \wedge x$$

lorsqu'un des deux membres existe.

En ce cas a lieu le théorème suivant :

Théorème 3. — *Lorsque* $\{Q_\xi\}_{\xi \in \Xi}$ *est un système total de composantes de* $\mathfrak{X}$ *tel*

que $0 = x_{\xi_1} \wedge x_{\xi_2}$ *pour tout* $x_{\xi_1} \in (Q_{\xi_1})_+$ *et tout* $x_{\xi_2} \in (Q_{\xi_2})_+$, *où* $\xi_1 \neq \xi_2$, *alors tout élément* $x \in \mathfrak{X}$ *peut être représenté sous la forme*

$$x = \bigvee_{\xi \in \Xi} y_\xi - \bigvee_{\xi \in \Xi} z_\xi \qquad (y_\xi,\ z_\xi \in (Q_\xi)_+),$$

si, et seulement si, $y_\xi - z_\xi = [Q_\xi]x$.

Les démonstrations de ces propositions seront publiées ailleurs.

(1) Pour ces notions relatives aux espaces réticulés, *voir* par exemple, : H. Nakano, *Modulared semiordered linear spaces*, Tokyo, 1950, où est utilisé le terme de « variété normale » pour ce que nous appelons composante.

(2) Ces théorèmes généralisent les théorèmes relatifs aux groupes réticulés dus à F. Šik (*Czechoslovăk math. J.*, 6, 1956, p. 1-25). Remarquons que le terme de composante y est utilisé dans un sens différent du nôtre.

(3) *Voir* par exemple, G. Birkhoff, *Lattice theory*, New-York, 1948.

(4) Cette propriété a été utilisée, sous une forme équivalente, par F. Riesz (*Ann. Math.*, 41, 1940, p. 174-206), ainsi que par d'autres auteurs.

(5) On vérifie que si Q est une composante, alors $Q = Q^{**}$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Approximation des fonctions périodiques.* Note de M. **Henri Buchwalter**, transmise par M. Jean Leray.

Généralisation de certains théorèmes de M. Zygmund (6) par l'obtention de conditions assez larges portant sur la fonction φ pour que la propriété suivante soit vraie : $E_n^p(f) = \Omega[\varphi(n)] \Leftrightarrow E_n^p(\bar{f}) = \Omega[\varphi(n)]$, Ω désignant ici soit le symbole O, soit le symbole o de Landau.

Notations. — *a.* $L^p (p \geq 1)$ est l'espace des fonctions 2π-périodiques normé par $\|f\| = \left[\int_0^{2\pi} |f(t)|^p dt\right]^{1/p}$. Pour p infini L^∞ désigne ici l'espace $\mathcal{C}$ des fonctions continues 2π-périodiques muni de la norme de la convergence uniforme.

La meilleure approximation dans L^p d'une fonction f par des polynomes trigonométriques d'ordre n est désignée par $E_n^p(f)$. La fonction conjuguée de f est nommée $\bar{f}$.

b. On pose

$$\Delta_1(x, h, f) = f(x+h) - f(x); \qquad \Delta_2(x, h, f) = f(x+h) + f(x-h) - 2f(x)$$

et l'on rappelle que dans L^p les inégalités suivantes sont valables :

(A) $\quad \|\Delta_1(x, h, f)\| \leq |h| \|f'\| \quad$ si $f' \in L^p$ existe presque partout

(B) $\quad \|\Delta_2(x, h, f)\| \leq h^2 \|f''\| \quad$ si $f'' \in L^p$ existe presque partout.

De plus, dans L^p, le théorème de Bernstein est valable ([7]), c'est-à-dire que $\| P'_n \| \leq n \| P_n \|$ pour tout polynome trigonométrique P_n d'ordre n.

c. On dit qu'une fonction $\psi(t)$ est de type (α, β) si ψ est continue, positive, pour $t \geq \tau \geq 1$ et telle que pour $t \geq \tau_1$, la fonction $\psi(t)/t^\alpha$ soit décroissante et la fonction $t^\beta \psi(t)$ croissante.

d. Enfin la notation $y = \Omega(u)$ représente une quantité y qui est soit $O(u)$ soit $o(u)$, l'un de ces sens étant seul choisi dans l'énoncé d'un résultat.

L'outil principal utilisé est le théorème 1 (préparé par un lemme) qui constitue une amélioration de deux théorèmes obtenus par M. de la Vallée Poussin ([3]) et M. Zamansky ([4]) dans le cas de p infini.

LEMME. — *Soient $\lambda(t)$ et $\mu(t)$ deux fonctions continues positives pour $t \geq \tau \geq 1$, telles que pour $t \geq \tau_1$:*

a. $\mu(t)$ et $[\lambda(t)\,\mu(t)/t^{k-1}]$ soient décroissantes pour un entier $k \geq 1$;

b. $\lambda(t)$ soit de type $(r, 0)$ pour un réel $r > 0$.

Soient $f \in L^p$ et (P_n) une suite de polynomes trigonométriques d'ordre n donnant de f l'approximation

$$\| f - P_n \| = O\left[\frac{\lambda(n)\,\mu(n)}{n^{k-1}}\right].$$

Alors :

1° *Si $\int^{\infty} \lambda(t)\,\mu(t)\,dt = +\infty$, les dérivées $P_n^{(k)}$ des polynomes P_n vérifient*

$$\| P_n^{(k)} \| = O\left[\int_\tau^n \lambda(t)\,\mu(t)\,dt\right].$$

2° *Si $\int^{\infty} \lambda(t)\,\mu(t)\,dt < +\infty$, la fonction f est équivalente dans L^p à une fonction $\hat{f}$ admettant presque partout une dérivée $k^{\text{ième}}$ $\hat{f}^{(k)} \in L^p$ et*

$$\| \hat{f}^{(k)} - P_n^{(k)} \| = O\left[\int_{\frac{n}{k}}^{\infty} \lambda(t)\,\mu(t)\,dt\right].$$

La démonstration est analogue à celles données par M. de la Vallée Poussin et M. Zamansky. Elle repose sur l'application du théorème de Bernstein et sur l'inégalité évidente, compte tenu des hypothèses a et b :

$$\lambda(a^m)\,\mu(a^m)\,(a^m - a^{m-1}) \leq a^r \int_{a^{m-1}}^{a^m} \lambda(t)\,\mu(t)\,dt.$$

THÉORÈME 1. — *Soit $\varphi(t)$ une fonction continue positive pour $t \geq \tau \geq 1$, décroissante pour $t \geq \tau_1$. Si une fonction $f \in L^p$ est approchée par les polynomes trigonométriques P_n d'ordre n selon*

$$\| f - P_n \| = \Omega[\varphi(n)],$$

alors pour tout entier $k \geq 1$:

1° *Si* $\int^{\infty} t^{k-1}\varphi(t)\,dt = +\infty$, *les dérivées* $P_n^{(k)}$ *des polynomes* P_n *vérifient :*

$$\| P_n^{(k)} \| = \Omega\left[\int_{1}^{n} t^{k-1}\varphi(t)\,dt\right].$$

2° *Si* $\int^{\infty} t^{k-1}\varphi(t)\,dt < +\infty$, *f est équivalente dans* L^p *à une fonction* $\hat{f}$ *admettant presque partout une dérivée* $\hat{f}^{(k)} \in L^p$ *et*

$$\|\hat{f}^{(k)} - P_n^{(k)}\| = \Omega\left[\int_{\frac{n}{4}}^{\infty} t^{k-1}\varphi(t)\,dt\right].$$

Ce théorème permet d'obtenir successivement les résultats suivants, par utilisation des inégalités (A) et (B) :

THÉORÈME 2. — *Soient* α *réel,* $0 < \alpha < 1$, *et* $\psi(t)$ *une fonction de type* (α, γ) *où* $\gamma < 1 - \alpha$. *Alors pour toute fonction* $f \in L^p$:

$$E_n^p(f) = \Omega\left[\frac{\psi(n)}{n^\alpha}\right] \Leftrightarrow \|\Delta_1(x, h, f)\| = \Omega\left[|h|^\alpha \psi\left(\left|\frac{1}{h}\right|\right)\right].$$

COROLLAIRE. — *Soient* α *réel,* $0 < \alpha < 1$ *et* ψ *de type* (β, γ) *où* $\beta < \alpha$ *et* $\gamma < 1 - \alpha$. *Pour toute* $f \in L^p$, $E_n^p(f) = \Omega[\psi(n)/n^\alpha]$ *est équivalent à* $E_n^p(\bar{f}) = \Omega[\psi(n)/n^\alpha]$.

THÉORÈME 3. — *Soit* ψ *de type* $(1, \gamma)$ *où* $\gamma < 1$. *Alors pour toute fonction* $f \in L^p$:

$$E_n^p(f) = \Omega\left[\frac{\psi(n)}{n}\right] \Leftrightarrow \|\Delta_2(x, h, f)\| = \Omega\left[|h|\psi\left(\left|\frac{1}{h}\right|\right)\right].$$

COROLLAIRE. — *Soit* ψ *de type* (β, γ) *où* $\beta < 1$ *et* $\gamma < 1$. *Pour toute fonction* $f \in L^p$, $E_n^p(f) = \Omega[\psi(n)/n]$ *est équivalent à* $E_n^p(\bar{f}) = \Omega[\psi(n)/n]$.

Enfin une généralisation des résultats obtenus par M. de la Vallée Poussin [3] et complétés par M. Favard [1] concernant la meilleure approximation dans $\mathcal{C}$ d'une fonction f admettant une dérivée $f^{(k)} \in \mathcal{C}$ permet, à l'aide du théorème 1, de démontrer les deux théorèmes suivants :

THÉORÈME 4. — *Soient* α *réel,* $0 < \alpha \leq 1$ *et* ψ *de type* (β, r) *où* $\beta < \alpha$ *et* $r > 0$. *Pour toute fonction* $f \in L^p$ *et tout entier* $k \geq 0$, *une condition nécessaire et suffisante pour que* $E_n^p(f) = \Omega[\psi(n)/n^{k+\alpha}]$ *est que f soit équivalente dans* L^p *à une fonction* $\hat{f}$ *admettant presque partout une dérivée* $k^{ième}$ $\hat{f}^{(k)} \in L^p$ *telle que* $E_n^p[\hat{f}^{(k)}] = \Omega[\psi(n)/n^\alpha]$.

THÉORÈME 5. — *Soient* α *réel,* $0 < \alpha \leq 1$ *et* ψ *de type* (β, γ) *où* $\beta < \alpha$ *et* $\gamma < 1$ *si* $\alpha = 1$, $\gamma < 1 - \alpha$ *si* $\alpha < 1$. *Pour toute fonction* $f \in L^p$ *et tout entier* $k \geq 0$,
$E_n^p(f) = \Omega[\psi(n)/n^{k+\alpha}]$ *est équivalent à* $E_n^p(\bar{f}) = \Omega[\psi(n)/n^{k+\alpha}]$.

(1) FAVARD, *Bull. Sc. Math.*, 61, 1937, p. 209.
(2) QUADE, *Duke Math. J.*, 3, 1937, p. 529.
(3) DE LA VALLÉE POUSSIN, *Leçons sur l'approximation*, Gauthier Villars, Paris, 1919.

(4) ZAMANSKY, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 66, 1949, (p. 26).
(5) ZYGMUND, *Trigonometrical series.*
(6) ZYGMUND, *Duke Math. J.*, 12, 1945, p. 47.
(7) ZYGMUND, *Proc. Lond. Math. Soc.*, n° 34, 1932, p. 392.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Réductibilité de variétés plongées dans un espace à courbure constante.* Note (*) de Mme SIMONE DOLBEAULT-LEMOINE, présentée par M. Joseph Pérès.

V_{n-1} est une variété de dimension $n-1$, plongée dans un espace V_n, de classe C^ω, à courbure constante non nulle; ce plongement est partout régulier de classe $C^r (r \geq 3)$ et induit sur V_{n-1} une structure riemannienne de même classe C^r. Détermination de la métrique des V_{n-1} réductibles; étude globale de ces V_{n-1} dans le cas où V_n est soit la sphère S_n, soit l'espace projectif réel P_n.

1. *Réductibilité locale.* — A tout point $x \in V_{n-1}$, associons un repère orthonormé, constitué par n vecteurs $\vec{e}_1(x), \ldots, \vec{e}_n(x)$ de l'espace vectoriel tangent en x à V_n, dont l'un, $\vec{e}_p(x)$, est normal à V_{n-1}.

La réductibilité de V_{n-1} se traduit localement par le fait que la métrique est décomposable, c'est-à-dire que les formes de Pfaff associées au repère mobile dans le formalisme de E. Cartan peuvent être séparées en au moins deux systèmes ω^i, ω^α, $(i=1, \ldots, p-1;\ \alpha=p+1, \ldots, n)$, dont chacun est complètement intégrable, ce qui se traduit par la condition

$$\omega_i^\alpha = 0,$$

portant sur la forme de connexion.

Par différentiation extérieure, il en résulte une condition sur la forme de courbure de V_{n-1}, à partir de laquelle on montre, *pour* $n \geq 4$, par des calculs purement algébriques, que la forme asymptotique Φ de V_{n-1} se décompose en la somme de deux formes quadratiques dont chacune est proportionnelle à la partie correspondante de la métrique, les coefficients de proportionnalité étant des constantes liées à la courbure riemannienne de V_n par une relation. *Pour* $n=3$, la condition sur la forme de courbure ne suffit pas pour déterminer Φ : il faut, en outre, intégrer un système de deux équations aux dérivées partielles linéaires du premier ordre; on montre ainsi que Φ dépend de deux fonctions arbitraires d'une variable, d'où il résulte que V_2 est localement déformable.

Pour $n \geq 4$, une étude locale des systèmes $\omega^i = 0$, $\omega^\alpha = 0$, conduit au

THÉORÈME. — 1° *Si* V_n *est un espace à courbure constante positive et si* $n \geq 4$, *la métrique de* V_{n-1} *est la somme :*

— *soit de deux métriques à courbures constantes positives;*

— *soit d'une métrique à courbure constante positive et du carré d'une différentielle exacte.*

(Au cas $n=3$ correspond évidemment une métrique localement euclidienne.)

2° *Si* V_n *est un espace à courbure constante négative,* V_{n-1} *peut être une variété localement euclidienne, sinon sa métrique est la somme :*

— soit de deux métriques à courbures constantes, l'une positive, l'autre négative;

— soit d'une métrique à courbure constante (positive ou négative) et du carré d'une différentielle exacte.

2. *Réductibilité dans la sphère* S_n. — Considérons le produit topologique et riemannien de deux sphères, S_{p-1} et S_{n-p}, de dimensions respectives $p-1$ et $n-p$. L'existence d'un plongement isométrique et régulier de ce produit dans une sphère S_n se démontre facilement en introduisant, comme espace auxiliaire, l'espace numérique réel R^{n+1}, de dimension $n+1$. En particulier, on retrouve le plongement connu du tore $T_2 = S_1 \times S_1$ dans S_3.

D'après la première partie du théorème précédent, toute V_{n-1} réductible pour la métrique induite par son plongement dans S_n est localement isométrique à un produit $S_{p-1} \times S_{n-p}$. Alors, l'ensemble des deux systèmes de Pfaff $\omega^i = 0$, $\omega^\alpha = 0$ définit sur V_{n-1} une structure doublement feuilletée dont chaque feuille est localement isométrique à S_{p-1} ou à S_{n-p} et a, pour $n \geqq 4$, en tant que variété plongée dans S_n, mêmes formes asymptotiques. Il en résulte, d'après un théorème de rigidité ([1]), que chaque feuille est contenue soit dans S_{p-1}, soit dans S_{n-p}. De plus, deux feuilles d'un même système ont une intersection vide, tandis que les sphères de dimensions $p-1$ et $n-p$ contenant deux feuilles de systèmes différents ont pour intersection un point et un seul. La variété V_{n-1} pouvant être considérée comme la réunion des feuilles de l'un des systèmes, on établit ainsi le

THÉORÈME. — *Il existe des variétés de dimension* $n-1$, *régulièrement plongées dans la sphère de dimension* n, *et munies, par ce plongement, de métriques partout décomposables; pour* $n \geqq 4$, *chaque composante connexe d'une telle variété est contenue dans le produit topologique et riemannien de deux sphères de dimensions respectives* $p-1$ *et* $n-p$.

Ce théorème n'exclut pas la possibilité, pour les feuilles de l'un des systèmes, d'être de dimension 1, c'est-à-dire homéomorphes à un cercle ou contenues dans un cercle, suivant qu'elles sont complètes ou non.

3. *Réductibilité dans l'espace projectif réel* P_n. — Considérons la sphère S_n plongée dans l'espace numérique réel R^{n+1} et la relation d'équivalence $\mathcal{R}$ suivante : deux points sont équivalents s'ils sont diamétralement opposés sur S_n.

On sait que l'espace projectif réel P_n est homéomorphe au quotient $S_n/\mathcal{R}$. On montre que le produit $V_{n-1} = S_{n-1} \times S_{n-p}$, plongé dans S_n, est saturé pour la relation d'équivalence $\mathcal{R}$ et qu'on a le diagramme commutatif suivant :

$$\begin{array}{ccc} V_{n-1} & \rightarrow & W_{n-1} \\ \downarrow & & \downarrow \\ S_n & \rightarrow & P_n \end{array}$$

où les flèches verticales désignent l'inclusion et les flèches horizontales l'application naturelle de S_n sur P_n et sa restriction à V_{n-1}, ce qui prouve l'existence de plongements réguliers de variétés W_{n-1} dans P_n induisant sur chaque W_{n-1} une métrique partout décomposable.

Sur V_{n-1}, la relation d'équivalence $\mathcal{R}$ fait correspondre biunivoquement à toute feuille de l'un des systèmes une autre feuille du même système et, par suite, le diagramme précédent montre que W_{n-1} possède une structure doublement feuilletée. Cependant, on vérifie aisément que, sur W_{n-1}, l'intersection de deux feuilles de systèmes différents se compose toujours de deux points distincts, de sorte que W_{n-1} n'est pas homéomorphe à un produit topologique.

Enfin, il résulte du diagramme précédent que toute W_{n-1} construite par le procédé indiqué est complète pour la métrique induite par son plongement dans P_n.

Inversement, on montre, à l'aide de la notion de rigidité, que, pour $n \geqq 4$, toute variété de dimension $n-1$, munie par un plongement régulier dans P_n d'une métrique partout décomposable, est contenue dans une W_{n-1} complète pour son plongement dans P_n et que chaque composante connexe de cette W_{n-1} est la projection d'un produit $S_{p-1} \times S_{n-p}$ plongé dans S_n.

En résumé, on a obtenu le

THÉORÈME. — *Il existe des variétés de dimension $n-1$, régulièrement plongées dans l'espace projectif réel P_n de dimension n, et munies par ce plongement de métriques partout décomposables; pour $n \geqq 4$, chaque composante connexe d'une telle variété est contenue dans une variété W_{n-1} complète pour son plongement dans P_n; cette W_{n-1} n'est pas homéomorphe à un produit topologique, mais admet un revêtement à deux feuillets qui est le produit topologique et riemannien de deux sphères de dimensions respectives $p-1$ et $n-p$.*

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) S. DOLBEAULT-LEMOINE, *Ann. Scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 73, 1956, p. 357-438.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur une connexion coaffine d'espace d'éléments linéaires.* Note (*) de M. **HASSAN AKBAR-ZADEH**, présentée par M. Joseph Pérès.

Des résultats dus à Mme F. Maurer-Tison (1) sont généralisés à un espace d'éléments linéaires : définition des connexions coaffines. Géodésiques des connexions régulières, propriétés des tenseurs de courbure.

1. Soit V_n une variété différentiable de dimension n et de classe C^∞. L'espace fibré des directions orientées tangentes à V_n sera noté par W. On désignera par y un point de W, par p la projection canonique $W \to V_n$ correspondante $py = x \in V_n$. Soit T_{py} l'espace vectoriel tangent à V_n en x, son dual T^*_{py} admet

une structure d'espace affine; U étant un voisinage d'un recouvrement de V_n, à chaque $y \in p^{-1}(U)$ nous associons différentiablement $(n+1)$ formes $\Sigma_y^U = (\varphi_U(y), \alpha_y^U)$ telles que $\varphi_U(y) \in T^*_{py}$ et α_y^U une base de T^*_{py}. Σ_y est appelé ici un *corepère affine d'origine* φ. Si U et V sont deux voisinages d'un recouvrement de V_n, Σ_y^U et Σ_y^V les corepères affines relatifs à $y \in p^{-1}(U \cap V)$, il existe une matrice $B_U^V(y)$, $(n+1)\times(n+1)$, telle que

(1.1) $$\Sigma_y^V = B_U^V(y)\,\Sigma_y^U, \qquad y \in p^{-1}(U \cap V),$$

avec

(1.2) $$B_U^V(y) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \psi_U^V(y) & A_U^V(y) \end{pmatrix}, \qquad A \in GL(n, R),$$

où ψ_U^V est la matrice à une ligne définissant $(\varphi_V - \varphi_U)$ par rapport à α_y^U.

2. Une connexion coaffine est définie ici par la donnée pour chaque U, d'une 1-forme différentielle Π_U^y sur $p^{-1}(U)$ à valeurs dans l'algèbre de Lie du groupe affine, représentée par une matrice $(n+1)\times(n+1)$:

(2.1) $$\Pi_U^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ P_U^y & \omega_U^y \end{pmatrix}$$

et telle que si pour $y \in p^{-1}(U \cap V)$ on a (1.1), elle doit satisfaire à

$$\Pi_V^y = \overset{-1}{B}{}_V^U(y)\,\Pi_U^y B_V^U(y) + dB_U^V(y) B_V^U(y).$$

A la connexion coaffine Π_U correspond une 1-forme Π sur un fibré principal défini naturellement et à valeurs dans la même algèbre.

Comme dans le cas de la connexion affine sur une variété différentiable ([2]) on peut démontrer qu'à toute connexion linéaire sur W ([3]) il est possible d'associer canoniquement une connexion coaffine. Plus généralement, soient sur W une connexion linéaire ω et une 1-forme (semi-basique) vectorielle covariante $\Phi(y)$, sur chaque $p^{-1}(U)$ la matrice ([4])

(2.2) $$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \nabla\varphi_U^y + \Phi_U(y) & -\omega_U^y \end{pmatrix}$$

définit une connexion coaffine qui sera dite *associée* à (ω, Φ).

3. Un chemin $x(t)$ de V_n sera dit un arc géodésique si son développement sur l'espace affine T^*_{py} est un segment de droite : Pour qu'il en soit ainsi il faut et il suffit qu'il existe un scalaire $\lambda(t)$ tel que

$$\frac{\nabla u}{dt} = \lambda(t)\,u,$$

où $u = \Phi/dt$. En désignant par Φ_{ij} le tenseur restreint de degré 0 correspondant à la forme Φ, la relation précédente s'écrit en coordonnées locales;

(3.1) $$(\nabla\Phi_{ij}\dot{x}^j + \Phi_{ij}\nabla\dot{x}^j)\left(\frac{1}{dt}\right) = \lambda(t)\,\Phi_{ij}\dot{x}^j,$$

où $\dot{x} = dx/dt$. Supposons que désormais la matrice (Φ) ainsi que ω soient régulières. Introduisons une connexion linéaire $\overline{\omega}$ sur W telle que;

$$\overline{\omega}_j^i = \omega_j^i + \Phi^{hi}\nabla\Phi_{hj}. \tag{3.2}$$

En multipliant (3.1) par Φ^{ir} et en tenant compte (3.2) il vient

$$\frac{\overline{\nabla}\dot{x}^r}{dt} = \lambda(t)\dot{x}^r,$$

où $\overline{\nabla}$ est la dérivée covariante dans $\overline{\omega}$.

Théorème. — *La géodésique de la connexion coaffine associée à* (ω, Φ) *coïncide avec celle de la connexion linéaire* $\overline{\omega}$ *définie par* (3.2).

4. Soit Φ_1 l'application qui à tout champ de vecteurs covariant X sur W fait correspondre le champ Y de vecteurs contravariant sur W telle que

$$Y^i = \Phi^{ij}X_j, \tag{4.1}$$

elle définit un isomorphisme de T^*_{py} sur T_{py}. En vertu de (3.2) la dérivée covariante de (4.1) s'écrit;

$$\nabla Y^i = \nabla\Phi^{ij}X_j + \Phi^{ij}\nabla X_j = \Phi^{ij}\overline{\nabla}X_j. \tag{4.2}$$

Inversement, soit $X \in T^*_{py}$ un champ de vecteurs arbitraire et Y son image par Φ_1, si l'on suppose qu'il existe entre $\overline{\nabla}X$ et ∇Y la relation (4.2), où $\overline{\nabla}$ (resp. ∇) est la dérivée covariante dans la connexion linéaire arbitraire $\overline{\omega}$ (resp. ω), alors il est facile de démontrer que $\overline{\omega}$ et ω sont liées par la relation (3.2).

Théorème. — *Pour qu'une connexion linéaire* $\overline{\omega}$ *soit liée à* ω *par* (3.2), *il faut et il suffit que* ∇Y *soit l'image de* $\overline{\nabla}X$ *dans l'isomorphisme* $\Phi_1(Y \rightarrow X)$ *quel que soit le champ de vecteurs* X.

5. A la connexion linéaire régulière $\overline{\omega}$ on peut associer une 2-forme tensorielle $\overline{\Omega}$ sur $\mathcal{W}$ telle que

$$\overline{\Omega}_j^i = d\overline{\omega}_j^i + \overline{\omega}_r^i \wedge \overline{\omega}_j^r$$

elle sera dite la *forme de courbure* de la connexion $\overline{\omega}$. En vertu de (3.2) $d\overline{\omega}$ s'écrit

$$d\overline{\omega}_j^i = d\omega_j^i + d\Phi^{hi} \wedge \nabla\Phi_{hj} + \Phi^{hi}\, d\nabla\Phi_{hj}. \tag{5.1}$$

En substituant dans (5.1) $d\Phi^{hi}$ en fonction de $\nabla\Phi^{hi}$ et en développant le dernier terme

$$\begin{aligned} d\overline{\omega}_j^i = & -\Phi^{hi}(d\omega_h^r + \omega_k^r \wedge \omega_h^k)\Phi_{rj} - \omega_r^i \wedge \omega_j^r + \nabla\Phi^{hi} \wedge \nabla\Phi_{hj} \\ & - \omega_r^i\Phi^{hr} \wedge \nabla\Phi_{hj} + \Phi^{hi}\omega_j^r \wedge \nabla\Phi_{hr}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

De même d'après (3.2) nous avons

$$\overline{\omega}_r^i \wedge \overline{\omega}_j^r = \omega_r^i \wedge \omega_j^r + \omega_r^i \wedge \Phi^{kr}\nabla\Phi_{kj} + \Phi^{hi}\nabla\Phi_{hr} \wedge \omega_j^r - \nabla\Phi^{hi} \wedge \nabla\Phi_{hj}. \tag{5.3}$$

Si Ω est la 2-forme de courbure correspondante à ω, par addition de (5.2) et (5.3) nous obtenons;

$$\overline{\Omega}_j{}^i = -\Phi^{hi}(d\omega_h{}^r + \omega_k{}^r \wedge \omega_h{}^k)\Phi_{rj} = -\Phi^{hi}\Omega_h{}^r\Phi_{rj}.$$

Relation exprimée sous forme matricielle,

$$\overline{\Omega} = -\Phi\Omega\Phi^{-1}.$$

On en déduit les relations entre les tenseurs de courbure correspondants.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) Mme Maurer-Tison, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 240.

(2) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*, p. 88-94.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 26.

(4) ∇ représente le symbole de la dérivée covariante dans la connexion ω.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les conditions de fonctionnement optimum d'une turbomachine axiale en fluide incompressible.* Note (*) de M. **Raymond Comolet**, transmise par M. Joseph Pérès.

L'application d'une formule établie pour la perte de charge d'une grille d'aubes rectiligne permet de donner une expression simple du rendement local d'une turbomachine axiale et des conditions optimum de son fonctionnement.

Expression du rendement. — Soit un étage de turbomachine axiale (ventilateur par exemple) constitué par un stator et un rotor, et une section cylindrique de cet étage à laquelle nous appliquerons les conclusions tirées d'une Note précédente (1). Nous utiliserons les mêmes notations en affectant seulement des indices s et r certains paramètres relatifs au stator et au rotor.

Dans une turbomachine la déviation produite par le stator est de signe opposé à celle que produit le rotor. Supposons par exemple $\delta_s > 0$ et $\delta_r < 0$ (*fig.* 1). La perte de charge produite par l'étage est égale à $\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_r$, avec

$$(1)\qquad \Delta H_s = \zeta_s \frac{W_a^2}{2g} = \frac{W_a^2}{2g} 2\,\delta_s[\operatorname{tg}(\gamma_{s\infty} + \varepsilon_s) - \operatorname{tg}\gamma_{s\infty}],$$

$$(2)\qquad \Delta H_r = \zeta_r \frac{W_a^2}{2g} = \frac{W_a^2}{2g} 2\,\delta_r[\operatorname{tg}(\alpha_{s\infty} - \varepsilon_r) - \operatorname{tg}\alpha_{r\infty}].$$

Tandis que la hauteur théorique est donnée par la formule d'Euler :

$$(3)\qquad H_E = \frac{U\,\Delta W_u}{g} = \frac{W_a^2}{g}\frac{U}{W_a}\frac{\Delta W_u}{W_a} = \frac{W_a^2}{g}\delta_r(\operatorname{tg}\gamma_{r\infty} - \operatorname{tg}\alpha_{r\infty}),$$

en désignant par γ_∞ l'angle formé avec l'axe, par la vitesse absolue moyenne à

la traversée d'une grille (stator ou rotor) et par $\alpha_{r\infty}$ l'angle formé avec l'axe, par la vitesse relative moyenne à la traversée du rotor.

Le rendement aérodynamique de l'étage est, par conséquent, égal à

$$\eta = \frac{H_E - \Delta H}{H_E} = 1 - \frac{\Delta H}{H_E},$$

soit

$$(4)\qquad \eta = 1 - \frac{\delta_s[\operatorname{tg}(\gamma_{s\infty} + \varepsilon_s) - \operatorname{tg}\gamma_{s\infty}] + \delta_r[\operatorname{tg}(\alpha_{r\infty} - \varepsilon_r) - \operatorname{tg}\alpha_{r\infty}]}{\delta_r(\operatorname{tg}\gamma_{r\infty} - \operatorname{tg}\alpha_{r\infty})}.$$

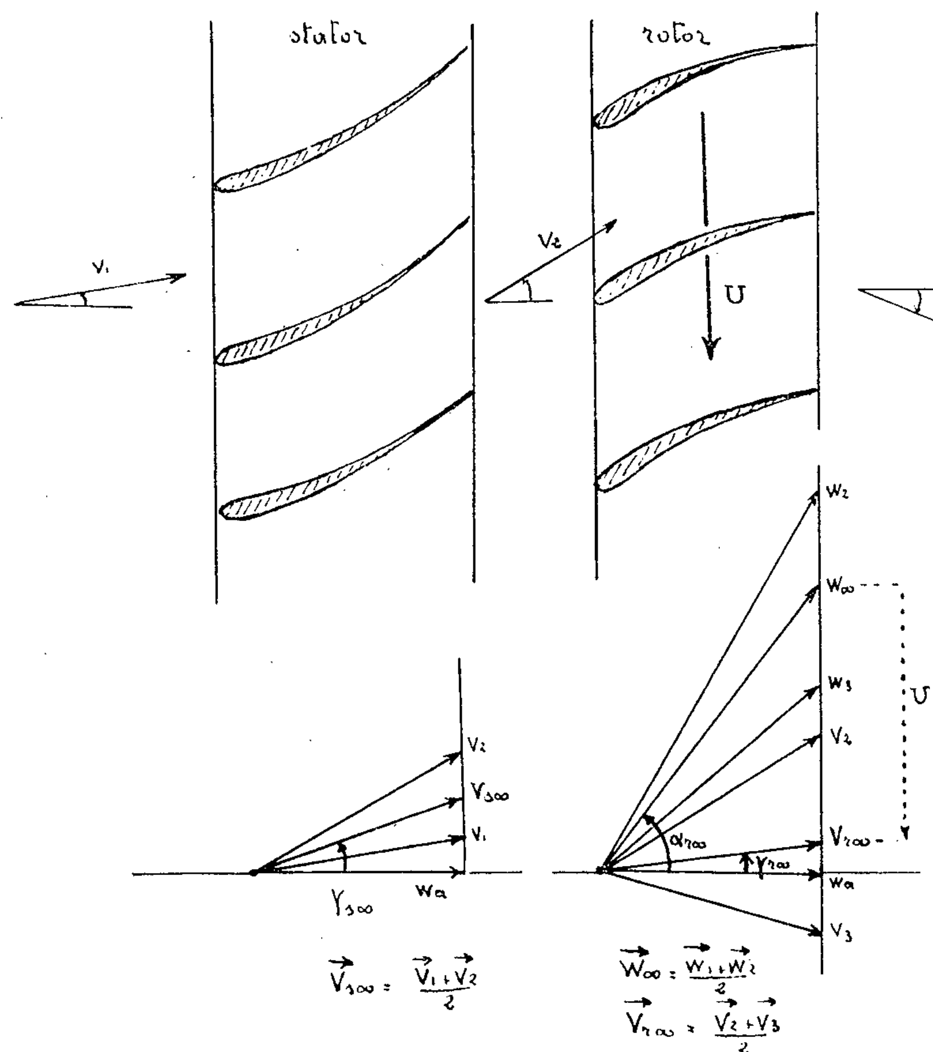


Fig. 1.

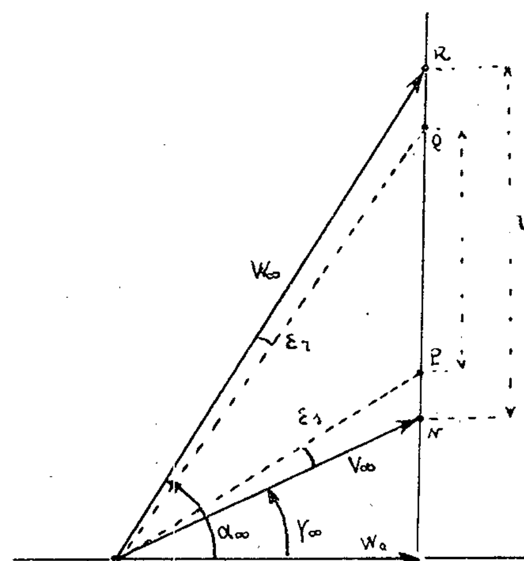


Fig. 2.

Il est naturel de supposer qu'à l'amont et à l'aval de l'étage les vitesses absolues sont identiques. On a donc $\vec{V}_1 = \vec{V}_3$ et, par suite,

$$\gamma_{r\infty} = \gamma_{s\infty}, \qquad \delta_r = -\delta_s.$$

D'où, en supprimant les indices r et s devant α_∞ et γ_∞ :

$$(5)\qquad \eta = 1 - \frac{[\operatorname{tg}\alpha_\infty - \operatorname{tg}(\alpha_\infty - \varepsilon_r)] + [\operatorname{tg}(\gamma_\infty + \varepsilon_s) - \operatorname{tg}\gamma_\infty]}{\operatorname{tg}\alpha_\infty - \operatorname{tg}\gamma_\infty}$$

$$\# 1 - \frac{\varepsilon_r(1 + \operatorname{tg}^2\alpha_\infty) + \varepsilon_s(1 + \operatorname{tg}^2\gamma_\infty)}{\operatorname{tg}\alpha_\infty - \operatorname{tg}\gamma_\infty}$$

ou encore

$$(6)\qquad \boxed{\eta = \frac{\operatorname{tg}(\alpha_\infty - \varepsilon_r) - \operatorname{tg}(\gamma_\infty + \varepsilon_s)}{\operatorname{tg}\alpha_\infty - \operatorname{tg}\gamma_\infty}.}$$

Le deuxième membre de cette dernière expression se lit facilement sur la figure 2 puisqu'il est égal au rapport PQ/NR.

Conditions de rendement optimum. — Si l'on fixe γ_∞ et que, tout en restant petits, les angles ε_r et ε_s ne varient pas beaucoup, on peut utiliser les formules précédentes pour déterminer les conditions qui rendent η maximum. On trouve ainsi

(8) $$\eta_{\max} = 1 - 2\varepsilon_r\left[\operatorname{tg}\gamma_\infty + \frac{\sqrt{1+\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r}}}{\cos\gamma_\infty}\right],$$

obtenu pour

(9) $$\operatorname{tg}\alpha_\infty = \operatorname{tg}(\gamma_\infty + \varepsilon_s + \varepsilon_r) + \frac{1}{\cos(\gamma_\infty + \varepsilon_s + \varepsilon_r)}\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r}\,\frac{\cos^2(\gamma_\infty + \varepsilon_s + \varepsilon_r)}{\cos^2\left(\gamma_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_r}{2}\right)}}$$

soit sensiblement

(10) $$\operatorname{tg}\alpha_\infty = \operatorname{tg}\gamma_\infty + \frac{\sqrt{1+\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r}}}{\cos\gamma_\infty}.$$

Cette condition se traduit aisément sur le diagramme des vitesses de la figure 2, elle exprime que la vitesse U doit être égale à $V_\infty\sqrt{1+(\varepsilon_s/\varepsilon_r)}$.

Quand γ_∞ varie, $\eta_{\max}$ varie, sa valeur optimum est obtenue pour

(11) $$\operatorname{tg}\gamma_\infty = -\sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_s}} \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg}\alpha_\infty = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r}}$$

et nous avons

(12) $$\eta_{\text{opt}} = 1 - 2\sqrt{\varepsilon_r\,\varepsilon_s}.$$

Si $\varepsilon_r = \varepsilon_s$, on retrouve les résultats classiques : diagramme des vitesses symétrique, $U/W_a = 2$, degré de réaction égal à 0,5 etc.

Un cas particulier important est celui pour lequel les vitesses en amont et en aval de l'étage sont axiales. Si le rotor précède le stator (étage à redresseurs) α_∞ et γ_∞ sont de signes opposés, les conditions de fonctionnement optimum (11) et (12) peuvent être satisfaites. Si au contraire le stator précède le rotor (étage à distributeur) α_∞ et γ_∞ doivent être de même signe, la relation (11) ne peut être satisfaite. Les conditions de meilleur fonctionnement seront cependant toujours données par les relations (8) et (10).

Si la perte de charge dans le stator est négligeable, ou lorsque ce dernier n'existe pas (roue isolée) les formules (6), (8), (9) et (10) sont utilisables à condition d'y faire $\varepsilon_s = 0$.

(*) Séance du 27 octobre 1958.
(1) R. Comolet, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1554.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude d'une condensation coronale.*
Note de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

Lors de l'éclipse de février 1952 à Khartoum, Bernard Lyot à la tête de l'expédition égyptienne prenait deux séries de spectres de la couronne à 40″ du bord solaire, l'une dans l'ultraviolet de 3 300 à 4 600 Å, l'autre dans le visible de 3 900 à 6 800 Å. Au moment de l'éclipse, passait au bord ouest du Soleil une région extrêmement active [région 52 C de Trotter et Roberts ([1])] qui se caractérisa sur les spectres par un très fort continu coronal et l'apparition de très nombreuses raies coronales dont certaines n'avaient jamais été observées auparavant. C'est dans cette région encore appelée « condensation coronale » et située au bord ouest du Soleil à environ 11° S que M. Chalonge, M[lle] Divan et M[me] Van T'Veer ont entrepris des enregistrements microphotométriques en utilisant une fente fine tangente aux raies. Sur ces enregistrements, il n'a pas été possible de retrouver les 32 nouvelles raies d'Aly ([2]) trop faibles, mais il a été possible de mesurer la largeur équivalente de nombreuses raies.

1. Dans cette condensation apparaissent avec leurs intensités maximum de nombreuses raies de fort potentiel d'ionisation (λ 5 694, 5 446, 4 412,...) alors que la raie verte y est d'intensité stationnaire et que la raie rouge λ 6 374 présente un net minimum ainsi qu'une étude de la variation de leur intensité avec la latitude l'a montré [Athay et Roberts ([3]), C. Pecker ([4])].

Il est pratiquement impossible de comparer les intensités d'une même raie coronale d'une éclipse à l'autre, l'activité de la région observée n'étant jamais la même. Cependant, certains groupes de raies se comportent de la même façon lors de la variation de l'activité solaire, ce qui a permis de les classer en différents groupes (Lyot, Mitchell, Shajn, Dollfus). Van de Hulst ([5]) a repris ces classifications et a même attribué une largeur équivalente moyenne $\overline{W}$ à chaque raie. C'est à cette valeur moyenne évidemment sujette à caution que nous avons reporté nos mesures de largeurs équivalentes W_K pour voir en quoi notre « condensation coronale » différait de la couronne moyenne.

Les résultats sont réunis dans la figure 1 où nous avons porté en abscisses le potentiel d'ionisation de l'ion responsable de la raie et en ordonnées le rapport $W_K/\overline{W}$ pour notre condensation coronale (courbe en traits pleins) et pour la partie de la couronne de 1940 connue d'après les mesures d'Allen ([6]) (courbe en pointillés). Évidemment, certains points ont été très difficiles à placer. Pour la raie λ 4 412 dont aucune mesure d'intensité

n'avait jamais été donnée, nous avons pris la valeur de $\overline{W}$ égale à la plus petite valeur tirée du tableau de Van de Hulst, ce qui fournit une limite

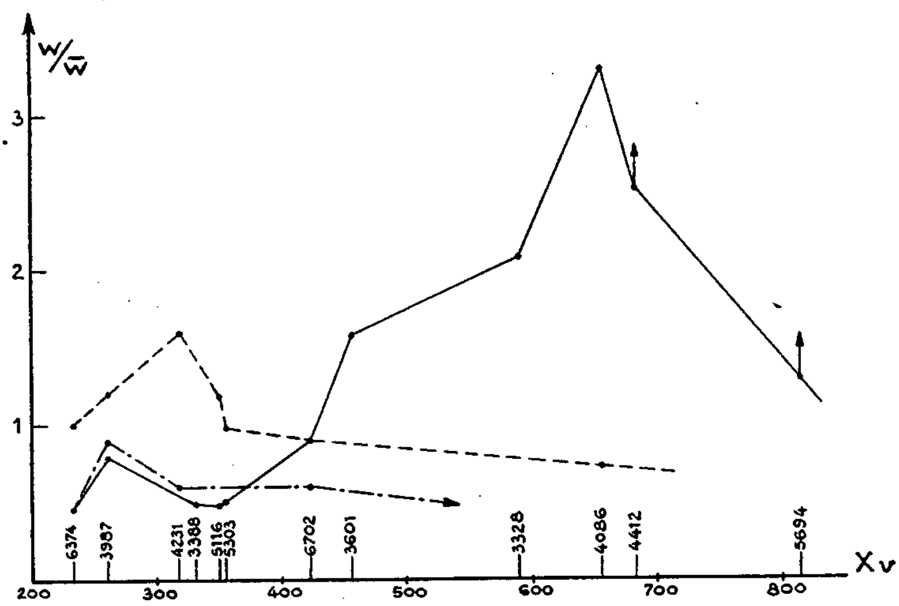


Fig. 1.

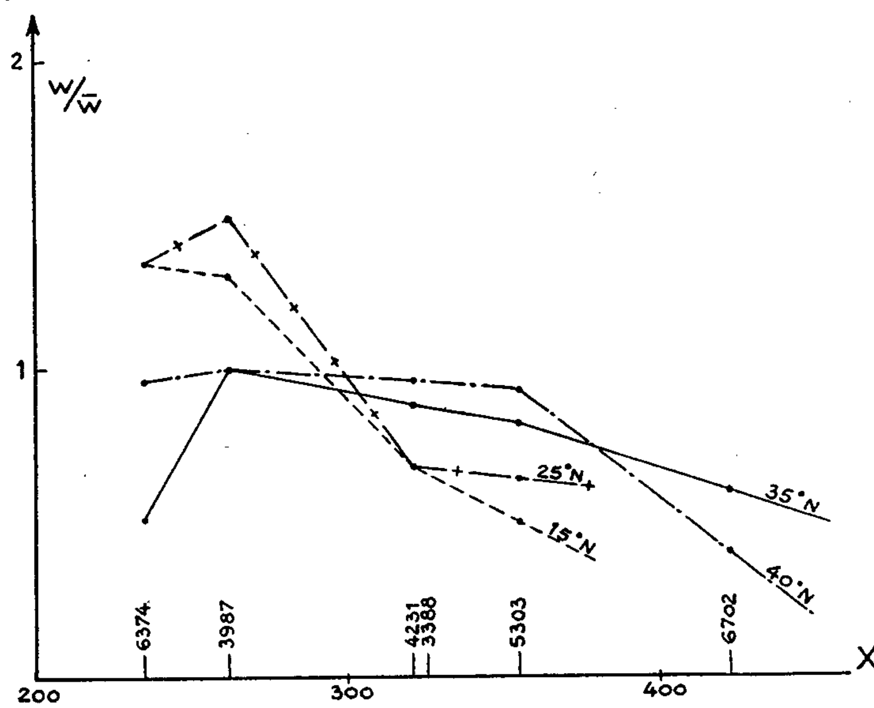


Fig. 2.

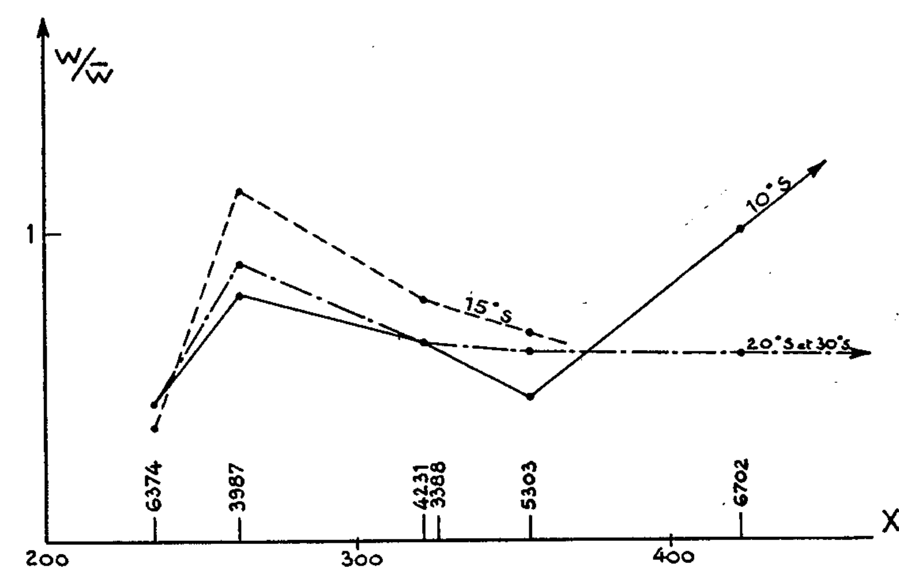


Fig. 2 *bis*.

inférieure de la position du point représentatif. Il semble également que le point représentant la raie jaune λ 5 694 soit un peu trop bas, la valeur

moyenne attribuée à cette raie étant relative à une couronne « active » et non à une couronne calme (la raie n'y est plus visible).

Cependant, cette courbe aussi imparfaite soit-elle permet de comparer différents « états » de la couronne.

Alors qu'à l'éclipse de 1940 le maximum se place vers $\chi = 320$ V dans le groupe de la raie verte, il se place vers les potentiels d'ionisation très élevés ($\chi = 700$ V ou même plus) pour notre condensation coronale, montrant que les températures d'excitation y sont sûrement beaucoup plus élevées. Notons d'ailleurs que la raie jaune λ 5 694 semble se placer normalement si on l'attribue au Ca XV dont le potentiel d'ionisation est de 814 V. Ceci semble une preuve supplémentaire pour cette identification.

2. La courbe relative à notre condensation coronale semble également présenter un maximum secondaire. Celui-ci est réel et ne correspond à aucune valeur normale de $\overline{W}$ pour les raies λ 3 987 et 4 231. Pour nous en convaincre, nous avons utilisé les résultats obtenus en étudiant la variation avec la latitude de l'intensité des raies d'émission à l'aide de la méthode de la fente large d'Öhman ([4]). Cette étude qui ne porte que sur un très petit nombre de raies, nous a permis de tracer dans un graphique semblable au précédent (*fig.* 2, 2 *bis*) les courbes relatives aux différentes latitudes 40° N, 35° N, 25° N, 15° N; 10° S, 15° S, 20° S et 30° S.

Au centre, par suite de la présence d'une protubérance au spectre d'émission intense, l'étude de la couronne à des latitudes allant de 10° S à 10° N est très difficile. Nous voyons apparaître sur ces différentes courbes le maximum secondaire de notre condensation coronale comme seul maximum de cette « couronne calme » (les raies λ 4 086 et 4 412 étaient si faibles à ces différentes latitudes qu'une étude de leur intensité par la méthode d'Öhman s'est montrée impossible). Nous avons également porté sur la figure 1 la courbe en traits tirés correspondant à une latitude de 30° S loin du centre actif.

Le spectre de la condensation que nous avons étudié résulte donc de la superposition le long de la ligne de vue d'un spectre de la couronne « calme » et d'un spectre d'une région particulièrement active, ce qui semble normal, la couronne étant transparente pour toutes les raies coronales.

(1) D. Trotter et W. O. Roberts, *HAO-NBS*, Report n° 15, 1953.
(2) M. K. Aly, *Ap. J.*, 122, 1955, p. 438.
(3) R. G. Athay et W. O. Roberts, *Ap. J.*, 121, 1955, p. 231.
(4) C. Pecker, *Ann. Astrophys.* (sous presse).
(5) Van de Hulst, *The Sun* (édité par G. Kuiper, 1953, p. 268).
(6) C. W. Allen, *M. N.*, 106, 1946, p. 137.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations fondamentales de la magnéto-hydrodynamique et quelques-unes de leurs applications.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Les équations de la magnéto-hydrodynamique sont celles du champ électromagnétique et de l'hydrodynamique, modifiées pour tenir compte de l'interaction entre le mouvement du fluide, supposé conducteur, et le champ magnétique.

Les équations du champ sont

$$\nabla \times \overline{E} = -\mu \frac{\partial \overline{H}}{\partial t}, \qquad \nabla \times \overline{H} = \overline{J}, \tag{1}$$

où l'on a négligé le courant de déplacement de Maxwell et où la perméabilité μ est supposée constante dans le fluide. Le champ magnétique $\overline{H}$ satisfait la condition $\nabla . \overline{H} = 0$.

Nous allons considérer l'expression générale suivante de la densité de courant $\overline{J}$ dans un milieu homogène et isotrope ([1])

$$\overline{J} = \sigma(\overline{E} + \mu \overline{v} \times \overline{H}) + \eta \overline{v}, \tag{2}$$

ou $\overline{v}$ est la vitesse d'une particule fluide, σ la conductivité supposée constante et η la densité électrique *que nous allons supposer constante aussi.*

2. Supposons, pour une représentation élémentaire, le fluide parfait et incompressible. Les équations du mouvement du fluide, en présence du champ magnétique $\overline{H}$, sont

$$\rho\left[\frac{\partial \overline{v}}{\partial t} + (\overline{v} . \nabla)\overline{v}\right] = -\nabla p + \mu \overline{J} \times \overline{H}, \qquad \nabla . \overline{v} = 0. \tag{3}$$

En introduisant le tourbillon $\overline{\omega}$, et faisant usage des notations tensorielles, on a

$$\frac{D\omega_i}{Dt} = \omega_j \frac{\partial v_i}{dx_j} + \frac{\mu}{2\rho}\left(H_j \frac{\partial J_i}{\partial x_j} - J_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j}\right). \tag{4}$$

Introduisons les *variables de Lagrange* a_i en suivant chaque particule fluide dans son mouvement. Après quelques manipulations faciles, on obtient

$$\omega_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j} = \omega_m^0 + \frac{\mu}{2\rho}\int_0^t \left(H_j \frac{\partial J_i}{\partial a_k} - J_j \frac{\partial H_i}{\partial a_k}\right)\frac{\partial a_k}{\partial x_j}\frac{\partial a_m}{\partial x_i}\,dt, \tag{5}$$

où ω_m^0 désigne le tourbillon à l'instant $t = 0$.

3. Revenons maintenant aux équations du champ et prenons le rotationnel

des deux membres de (2). La même méthode donne

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathrm{H}_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j}\right) = 2\frac{\eta}{\mu\sigma}\omega_i \frac{\partial a_m}{\partial x_i} + \frac{1}{\mu\sigma}(\nabla^2 \mathrm{H}_i)\frac{\partial a_m}{\partial x_i}, \tag{6}$$

ou bien, à cause de la relation (5),

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathrm{H}_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j}\right) = 2\frac{\eta}{\mu\sigma}\left[\omega_m^0 + \frac{\mu}{2\rho}\int_0^t \left(\mathrm{H}_j \frac{\partial \mathrm{J}_i}{\partial a_k} - \mathrm{J}_j \frac{\partial \mathrm{H}_i}{\partial a_k}\right)\frac{\partial a_k}{\partial x_j}\frac{\partial a_m}{\partial x_i}dt\right] + \frac{1}{\mu\sigma}(\nabla^2 \mathrm{H}_i)\frac{\partial a_m}{\partial x_i}. \tag{7}$$

Par suite, il vient

$$\mathrm{H}_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j} = \mathrm{H}_m^0 + 2\frac{\eta}{\mu\sigma}\omega_m^0 t + \frac{\eta}{\rho\sigma}\int_0^t\int_0^t \left(\mathrm{H}_j \frac{\partial \mathrm{J}_i}{\partial a_k} - \mathrm{J}_i \frac{\partial \mathrm{H}_i}{\partial a_k}\right)\frac{\partial a_k}{\partial x_j}\frac{\partial a_m}{\partial x_i}(dt)^2 + \frac{1}{\mu\sigma}\int_0^t (\nabla^2 \mathrm{H}_i)\frac{\partial a_m}{\partial x_i}dt. \tag{8}$$

La présence du terme proportionnel au temps t dans le second membre de (8) est bien curieuse et donne lieu à quelques spéculations théoriques. D'abord, *on voit comment une particule fluide chargée et douée d'un tourbillon initial peut créer un champ magnétique qui a constamment la même direction que ce tourbillon, donc fixe, et croît en intensité proportionnellement avec le temps.* En absence d'un courant électrique, on a

$$\nabla \times \overline{\mathrm{H}} = 0, \qquad \overline{\mathrm{H}} = \nabla\varphi,$$

et alors

$$\nabla^2 \overline{\mathrm{H}} = \nabla^2(\nabla\varphi) = \nabla(\nabla^2\varphi) = 0.$$

Par suite, l'équation (8) se réduit à

$$\mathrm{H}_j \frac{\partial a_m}{\partial x_j} = \mathrm{H}_m^0 + 2\frac{\eta}{\mu\sigma}\omega_m^0 t. \tag{9}$$

En résolvant par H_j et en tenant compte des équations de Cauchy [2], il vient

$$\mathrm{H}_k = \mathrm{H}_m^0 \frac{\partial x_k}{\partial a^m} + 2\frac{\eta}{\mu\sigma}\omega_k t. \tag{10}$$

On ne peut pas évidemment, considérer $\eta = \mathrm{Cte}$ dans tout intervalle de temps. Mais alors, avec η variable, des courants électriques vont prendre naissance dans le fluide, en vertu de la loi

$$\nabla . \overline{\mathrm{J}} = -\frac{\partial \eta}{\partial t}.$$

4. Les considérations précédentes ont plusieurs applications. En voici une.

Supposons que notre planète ait été, au début de son existence, une particule chargée, douée d'une rotation. Même sans champ magnétique initial ($H^{\circ}_{m} = 0$), cette particule a été accompagnée, dès sa naissance, d'un champ magnétique induit par sa rotation initiale, qui devait s'acroître en intensité, en suivant la formule (10). Ce champ magnétique, de plus en plus puissant, devait attirer de la matière s'égarant dans l'espace. Ce qui a formé, apparemment (sous des conditions de températures intenses, non considérées ici), au cours du temps, la masse de notre planète. Tout en maintenant une direction globale fixe (à peu près celle de l'axe terrestre), ce champ devait se répartir uniformement dans la matière acquise et autour d'elle. Mais il ne pouvait pas, évidemment, croître indéfiniment en magnitude. Conformément à notre théorie, des courants électriques devaient prendre naissance pour en maintenir l'équilibre. On n'a pas actuellement beaucoup de renseignements sur ces courants à l'intérieur de la terre mais on a observé récemment, de puissants courants électriques encerclant notre planète.

(*) Séance du 3 novembre 1958.
(1) W. M. ELSASSER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 137.
(2) H. VILLAT, *Mécanique des fluides*, 2e éd., 1938, p. 9-10.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la notion d'axe central en hydrodynamique relativiste des masses fluides en rotation.* Note de M. **MAURICE KLÉMAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit l'existence, pour les masses fluides relativistes en rotation, d'un axe d'espace-temps jouissant de propriétés remarquables, généralisation de l'axe central du système des vitesses de la mécanique classique.

1. Le problème de la recherche des quantités invariantes en Hydrodynamique relativiste a été abordé par Möller (1), puis développé par Vigier et Bohm (2) et quelques chercheurs de l'Institut Henri Poincaré. Sans aller jusqu'à l'étude du centre de densité de matière de ces deux auteurs (2), nous avons cherché une nouvelle définition du centre de masse. Nous nous restreignons donc au corps relativiste doué uniquement d'un tenseur énergie-impulsion symétrique $T_{\mu\nu}$, limité à un hypertube du genre temps et obéissant à la loi de conservation $\partial^{\nu} T_{\mu\nu} = 0$, sans utiliser le courant de matière j_{μ}. Nous interprétons G_{μ} comme le vecteur énergie-impulsion global pris au point fixe $\{ Y_{\alpha} \}$, avec

$$G_{\mu} = \int T_{\mu 0}\, dv, \tag{1}$$

$$\mathfrak{M}_{\mu\nu} = \int [(x_{\mu} - Y_{\mu}) T_{\nu 0} - (x_{\nu} - Y_{\nu}) T_{\mu 0}]\, dv, \tag{2}$$

où $\{ x_{\alpha} \}$ est la variable d'intégration.

Les intégrations précédentes sont faites sur un hyperplan $t = \mathrm{Cte}$, mais on peut remarquer avec Möller ([3]) que, vue la loi de conservation imposée à $T_{\mu\nu}$, les quantités G_μ et $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ ne dépendent pas de la surface d'intégration. Ce sont des invariants tensoriels.

2. Considérons le champ de vecteurs $\mathfrak{M}_{\mu\nu} G^\mu = M_0^2 R_\nu (c = 1)$, attaché à chaque point $\{Y_\alpha\}$ de l'espace-temps. Comme $\mathfrak{M}_{\mu\nu} G^\mu$ est perpendiculaire au vecteur énergie-impulsion G^ν, on est conduit à étudier la répartition de ce champ dans un hyperplan Π_0 perpendiculaire à G^ν. Nous noterons $\{X^\alpha\}$ un point fixe de Π_0, qui sert à paramétrer cet hyperplan lorsqu'il parcourt l'espace-temps, et $\{Y^\alpha\}$ le point courant de Π_0, où l'on calcule R_ν. On peut écrire, d'après ([2])

$$(3) \qquad \mathfrak{M}_{\mu\nu} G^\mu = G^\mu \int (x_\mu T_{\nu 0} - x_\nu T_{\mu 0})\, dv - (Y^\alpha G_\alpha) G_\nu + Y_\nu (G^\alpha G_\alpha).$$

Le premier terme du second membre est constant dans l'espace-temps et correspond simplement à une translation. Le second terme est constant sur un hyperplan Π_0 dont l'équation est en effet

$$\Pi_0 \equiv Y_\alpha G^\alpha - X_\alpha G^\alpha = 0.$$

Posant alors $G_\mu = M_0 u_\mu (G_\alpha G^\alpha = -M_0^2)$, il vient

$$R_\nu = -Y_\nu - (Y_\alpha u^\alpha) u_\nu + \Phi_\nu \qquad (\Phi_\nu = \text{translation}),$$

$$(4) \qquad Y_\nu + R_\nu = C_\nu = \frac{1}{M_0^2} G^\mu \int (x_\mu T_{\nu 0} - x_\nu T_{\mu 0})\, dv - (X_\alpha u^\alpha) u_\nu.$$

L'équation (4) s'interprète facilement : menant dans chaque plan Π_0 le vecteur R_ν à partir de $\{Y_\alpha\}$, on obtient le point fixe $\{C_\alpha\}$. Bien plus, on voit facilement que lorsque Π_0 varie, C_ν décrit une droite perpendiculaire à Π_0. R_ν est donc la distance de chaque point de l'espace-temps à cette droite (axe central). Cette définition généralise celle du « balourd » d'Halbwachs ([4]).

Notons, corollairement à la propriété précédente, que l'axe central est encore le lieu des points où $\mathfrak{M}_{\mu\nu} G^\mu = 0$.

3. Une propriété fondamentale de l'axe central est qu'il est une ligne de courant du mouvement. Pour le montrer, nous allons dériver (4) par rapport au temps propre de $\{Y_\nu\}$. Il vient

$$(5) \qquad \frac{dC_\nu}{d\tau} = v_\nu + \frac{1}{M_0^2} \frac{d\mathfrak{M}_{\mu\nu}}{d\tau} G^\mu,$$

$$v_\nu = \frac{dY_\nu}{d\tau}, \qquad v^\alpha v_\alpha = -1, \qquad \frac{dG_\mu}{d\tau} = 0;$$

$$(6) \qquad \frac{d\mathfrak{M}_{\mu\nu}}{d\tau} = G_\mu v_\nu - G_\nu v_\mu,$$

$$(7) \qquad \frac{dC_\nu}{d\tau} = -u_\nu (u^\alpha v_\alpha).$$

Mais $\{Y_\nu\}$ est quelconque dans le plan Π_0 et l'on peut tout aussi bien se placer sur l'axe central. A ce moment $dC_\nu/d\tau$ est la vitesse unitaire $\dot{C}_\nu$ de $\{C_\nu\}$, on a donc

$$u^2 v_\alpha = \pm 1, \qquad \dot{C}_\nu = \pm u_\nu. \tag{8}$$

Il est aisé de voir qu'on doit prendre le signe +. Sur la forme (4), et se plaçant dans le repère Π_0 défini par $G_i = 0$, on voit facilement que C_ν se confond avec le centre de masse de Vigier et Bohm ([2]). Or celui-ci a pour vitesse u_ν.

L'axe central est donc bien la ligne de courant du centre de masse : c'est encore le lieu des points où la vitesse unitaire est colinéaire à une direction donnée, ce qui est très analogue à la définition classique de l'axe central C (lieu des points où la vitesse est colinéaire au moment résultant).

([1]) C. Möller, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11, 1949, p. 251.
([2]) D. Bohm et J. P. Vigier, *Phys. Rev.*, 109, n° 6, 1958.
([3]) C. Möller, *Theory of Relativity*, Oxford Clarendon Press, 1955, chap. VI.
([4]) F. Halbwachs, *Thèse*, Paris, 1958, I, chap. III.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Discussion des hypothèses simplificatrices faites dans l'étude du chauffage d'une couche mince conductrice cylindrique de révolution par un champ magnétique uniforme sinusoïdal de haute fréquence.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Unités employées : système mixte UEM-UES.

En coordonnées cylindriques (ρ, φ, z), nous supposerons le champ inducteur dirigé parallèlement à l'axe des z qui sert d'axe de révolution au cylindre (rayon R, épaisseur e très inférieure à l'effet de peau $\varepsilon = c/\sqrt{2\pi\mu\gamma\omega}$).

Pour déterminer la répartition des courants induits, on fait en général deux hypothèses simplificatrices pouvant se résumer par :

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial}{\partial z} = 0$$

(hypothèses également adoptées dans le cas d'un cylindre plein ou creux épais).

Examinons la validité de ces deux restrictions :

1. $\partial/\partial\varphi = 0$ signifie que les courants induits ont la symétrie de révolution autour de l'axe des z, donc que la phase du champ inducteur ne varie pas de façon notable dans la région du cylindre ($2R \ll \lambda$) (hypothèse dite du régime quasi stationnaire). Bien que généralement suffisante en pratique, cette simplification n'est pas satisfaisante en ce qui concerne la traduction même du problème étudié. En effet, le champ inducteur donne naissance à des courants induits, donc à un champ antagoniste s'annulant à l'infini où l'on ne doit

retrouver que le champ inducteur. Avec la présente hypothèse qui conduit à écrire des équations valables seulement pour $\rho \ll \lambda$, on ne peut évidemment traduire cette condition à l'infini. Pour rétablir la rigueur et, en somme, l'esprit même du problème, il faut donc abandonner l'hypothèse du régime quasi stationnaire et se servir de solutions des équations de Maxwell qui soient fonction à la fois de ρ et de φ. On est ainsi amené à utiliser notamment la véritable expression du champ inducteur

$$H_z = H_0 e^{j\frac{\omega}{c}\rho\cos\varphi} = H_0\left[J_0\left(\frac{\omega}{c}\rho\right) + \sum_{n=1}^{\infty} 2j^n \cos n\varphi J_n\left(\frac{\omega}{c}\rho\right)\right].$$

Le calcul, effectué d'après la méthode (1) la plus appropriée aux problèmes d'absorption d'énergie incidente par des couches minces conductrices de ce type, fournit entre autres conclusions :

a. si la quantité $R\omega/c$ est petite, on retrouve le résultat classique dû à J. J. Thomson, ce qui confirme *a posteriori* l'efficacité pratique de l'hypothèse du régime quasi stationnaire.

b. dans le cas général, la puissance absorbée est beaucoup plus grande que celle trouvée dans le cas particulier du régime quasi stationnaire (qui relève en effet plutôt d'un simple phénomène de diffraction).

Par exemple, avec $R\omega/c = 10$ et $e = (3/20)\,(c/\pi^2\gamma)$, on trouve une énergie absorbée égale à 22,5 % de celle qui s'écoulerait à travers la région occupée par le cylindre en l'absence de celui-ci.

2° $\partial/\partial z = 0$ signifie qu'il n'y a pas de réaction axiale de la part du cylindre. Dans le cas d'un cylindre plein (ou creux mais suffisamment épais), il y a certainement une telle réaction se traduisant par l'effet dit de « zébrage » : L. Abel (2) a en effet montré qu'en abandonnant notamment l'hypothèse $\partial/\partial z = 0$, on pouvait rendre compte de cet effet. Toutefois, comme théorie et expérience s'accordent pour admettre que cet effet ne peut exister avec un tube mince, il n'y a pas lieu de modifier en ce sens le traitement mathématique indiqué dans la présente Note et l'on peut donc admettre qu'il fournit une solution complète du problème du chauffage haute fréquence d'une couche mince cylindrique.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

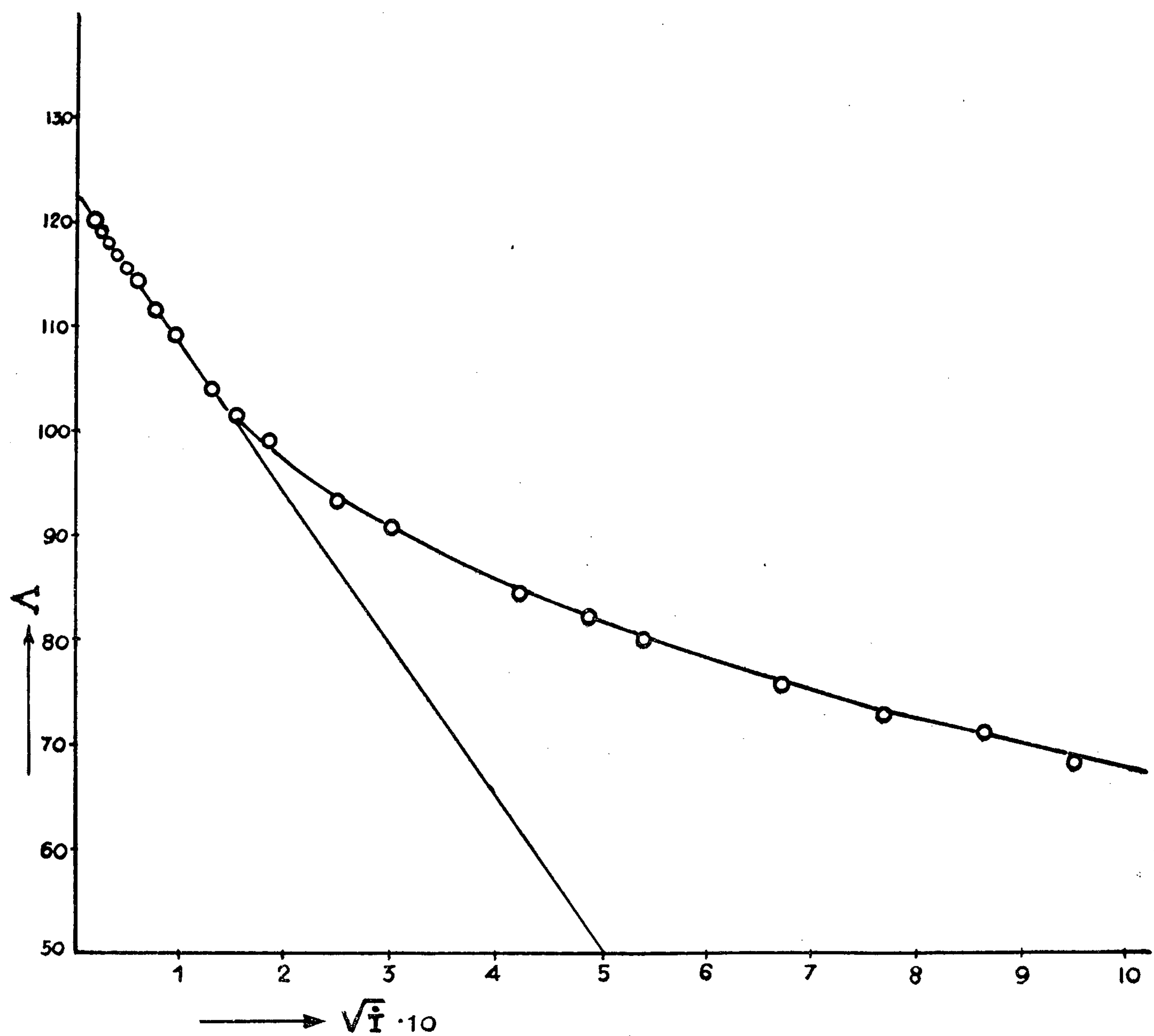
(1) MARCEL GOURCEAUX, *Thèse*, Caen, 1957.

(2) LOUIS ABEL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 144 A.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité des solutions aqueuses du nitroprussiate de soude.* Note (*) de MM. **EMMANUEL VOYATZAKIS** et **DÉMÉTRE JANNAKOUDAKIS**, présentée par M. Paul Pascal.

La manière dont les courbes des conductibilités des solutions diluées d'électrolytes forts, en fonction des concentrations, approchent la tangente

d'Onsager présente un intérêt théorique, soit pour vérifier les différentes méthodes d'extrapolation de la conductibilité équivalente à une dilution infinie, soit pour détecter la formation d'une association des ions.



On étudie la variation de la conductibilité équivalente des solutions aqueuses du nitroprussiate de soude en fonction de la racine carrée de la force ionique. La loi linéaire de Kohlrausch s'applique pour des forces ioniques correspondant à des concentrations inférieures à 0,006 mole/l. A ces faibles concentrations, la conductibilité équivalente est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de la force ionique I, ce qui permet une détermination de la conductibilité limite Λ_0 par extrapolation (*fig.* 1). On a trouvé $\Lambda_0 = 122,15$ et déterminé la pente expérimentale à partir de l'équation de Kohlrausch. La conductibilité équivalente à 25°C est donné par l'équation suivante :

$$\Lambda = 122,15 - 144,03\sqrt{I}.$$

En tenant compte de la conductibilité ionique limite de l'ion sodium $\Lambda_{0\,Na} = 50,1$ on a, à partir de la règle de Kohlrausch, celle de l'ion nitroprussiate à 25° C

$$\Lambda_{0\,Npr} = 72,05 \quad (^1).$$

On obtient l'équation théorique de la conductibilité des solutions du nitroprussiate de sodium en partant de l'équation d'Onsager. En y introduisant les valeurs numériques universelles et celles particulières de l'eau à 25° C, soit

$$\eta = 0,008937\,\mathrm{P}, \qquad \mathrm{T} = 298,16 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = 78,54,$$

on a finalement la relation entre la conductibilité équivalente et la force ionique :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[0,7816\, z_1 z_2 \frac{q\Lambda_0}{1+\sqrt{q}} + 30,16\,(z_1 + z_2)\right]\sqrt{\mathrm{I}}.$$

Dans le cas du nitroprussiate de sodium, $z_1 = 1$, $z_2 = 2$ et, par conséquent, $q = 0,47276$.

L'équation d'Onsager prend la forme suivante en utilisant les valeurs numériques ci-dessus :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0,43\,791\,\Lambda_0 + 90,48)\sqrt{\mathrm{I}} = \Lambda_0 - \mathrm{A}\sqrt{\mathrm{I}}.$$

En remplaçant dans cette expression la conductibilité limite par une valeur trouvée expérimentalement et en attribuant en même temps à la force ionique différentes valeurs, on obtient ainsi les conductibilités équivalentes pour une série de dilutions. Les valeurs expérimentales et celles calculées à partir de l'équation d'Onsager de la conductibilité équivalente concordent d'une manière satisfaisante.

Les écarts observés sont dus, d'une part aux erreurs expérimentales qui s'élèvent à 0,025 %, et d'autre part à une déviation des solutions de l'état parfait. Ainsi donc, le nitroprussiate de sodium se comporte comme un électrolyte fort normal, car il suit la loi linéaire de l'équation empirique de Kohlrausch et celle, théorique, d'Onsager; les solutions diluées des ions nitroprussiates ne forment pas des paires d'ions avec les ions de sodium.

En résumé, on a obtenu les conductibilités ioniques à dilution infinie de l'ion nitroprussiate, les pentes des courbes des conductibilités équivalentes ainsi que la conductibilité limite et les équations des conductibilités équivalentes.

Température.	Conductibilité ionique.	A.	Λ_0.	Λ.
18°	61,20	121,20	104	$104 - 121,2\sqrt{\mathrm{I}}$
25°	72,05	144,03	122,15	$122,15 - 144,03\sqrt{\mathrm{I}}$
35°	87,46	179,00	149	$149 - 179\sqrt{\mathrm{I}}$

(*) Séance du 20 octobre 1958.

(1) C. W. Gibby et C. B. Monk, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 632.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'hypothèse de l'isomérisation du radical* CH_3CO. Note de MM. **Moïse Neiman** et **Arcady Loukovnikov**, transmise par M. Jacques Duclaux.

D'après Lossing, Ingold et Tickner (1) des radicaux méthyle sont formés en grande quantité lors de la décomposition thermique de l'oxyde d'éthylène, tandis que beaucoup de méthane et d'oxyde de carbone se trouvent dans les produits finaux. De ces faits, les auteurs cités ont dérivé le schéma suivant d'une décomposition en chaîne :

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-\dot{C}H} \rightarrow \dot{C}H_2-CHO$$
$$\dot{C}H_2CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O$$
$$CH_3\dot{C}O \rightarrow CO + \dot{C}H_3$$
$$\dot{C}H_3 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\ \ CH_2} \rightarrow CH_4 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-\dot{C}H}$$

Dans ce mécanisme l'isomérisation du radical $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-\dot{C}H}$ en radical acétyle joue un rôle important.

Comme il a été montré (2), (3), le formaldéhyde est formé dans la flamme froide de l'acétaldéhyde. Ayant étudié le mécanisme d'oxydation de l'acétaldéhyde marqué $CH_3\,{}^{14}CHO$, G. Feklisov et l'un de nous (4) ont conclu qu'à peu près 90 % du formaldéhyde sont formés à partir du groupe méthyle et près de 10 % à partir du groupe CHO de l'aldéhyde.

Ce fait pourrait être expliqué en admettant que le radical acétyle qui se forme lors de l'oxydation de l'acétaldéhyde peut s'isomériser selon le schéma suivant :

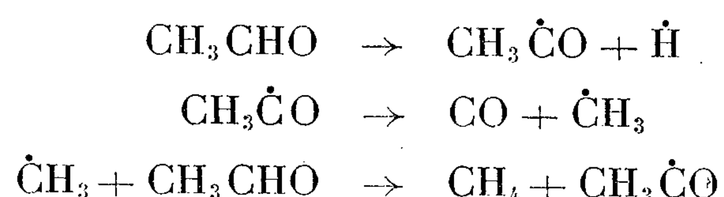
$$CH_3\dot{C}O \rightarrow \dot{C}H_2-CHO \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-\dot{C}H}$$
$$\rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{\dot{C}H-CH_2} \rightarrow \begin{matrix} H\diagdown \\ O\!\!\diagup\!\!\!\diagup \end{matrix}\!\!C-\dot{C}H_2 \rightarrow \dot{C}O-CH_3$$

c'est-à-dire dans la direction inverse de celle qui a été admise par Lossing *et al.* (1).

Pour vérifier cette supposition, nous avons étudié la décomposition thermique de l'acétaldéhyde marqué $CH_3{}^{14}CHO$, dont la synthèse a été décrite ailleurs (5).

Il est connu que la décomposition thermique de l'acétaldéhyde est une

réaction en chaîne, qui se déroule suivant le schéma



Si le radical acétyle ne s'isomérise pas, le méthane sera formé seulement à partir du groupe méthyle de l'acétaldéhyde, et l'oxyde de carbone à partir du groupe carbonyle. En d'autres termes, lors de la décomposition de l'alcétaldéhyde marqué au groupe carboxyle il y aura formation de méthane inactif et d'oxyde de carbone actif. Au contraire, si l'isomérisation a lieu, le méthane formé sera jusqu'un certain degré actif. La mesure des activités spécifiques de CH_4 et de CO permet ainsi de déterminer les vitesses relatives de l'isomérisation et de la décomposition de l'acétyle. Les expériences sur la décomposition thermique de $CH_3\,{}^{14}CHO$ ont été effectuées dans un vase de pyrex à 700-1000° C. On faisait passer lentement le mélange de CH_4 et CO à travers I_2O_5 à une température de 150°. CO s'oxydait ainsi en CO_2, qui était ensuite éliminé par congélation. L'activité spécifique des gaz était mesurée à l'aide d'un compteur interne. Il a été établi par des essais spéciaux que la pureté des gaz séparés peut atteindre 0,001 %.

Ces expériences ont montré que, même dans le cas où CH_3CHO et les produits de sa décomposition étaient chauffés pendant 8 à 10 h, plus de 99 % du carbone radioactif se trouvaient dans CO et seulement 0,5 à 0,9 % dans CH_4. Ainsi nous pouvons conclure que dans le domaine de température de 700 à 1000° C le radical acétyle ne s'isomérise pratiquement pas.

La faible activité spécifique du méthane peut s'expliquer par une réaction entre CH_4 et le dépôt de noir de carbone radioactif formé sur les parois comme résultat d'une décomposition profonde de $CH_3\,{}^{14}CHO$. Cette hypothèse a été vérifiée en introduisant du méthane inactif dans le vase réactionnel, dont les parois se sont couvertes d'une couche de noir de carbone formé lors de la décomposition thermique de $CH_3\,{}^{14}CHO$.

L'isomérisation du radical acétyle n'a pas lieu, très probablement à cause de l'endothermicité de la fermeture du cycle à trois atomes $\underset{\searrow O \swarrow}{CH_2-\dot{C}H}$

En conclusion, la formation du formaldéhyde à partir du carbone dans le groupe carbonyle de l'acétaldéhyde, lors de l'oxydation de celui-ci, n'est pas liée à l'isomérisation du radical acétyle et doit avoir une autre origine.

(1) F. P. LOSSING, K. U. INGOLD et A. W. TICKNER, *Disc. Far. Soc.*, 14, 1953, p. 34.

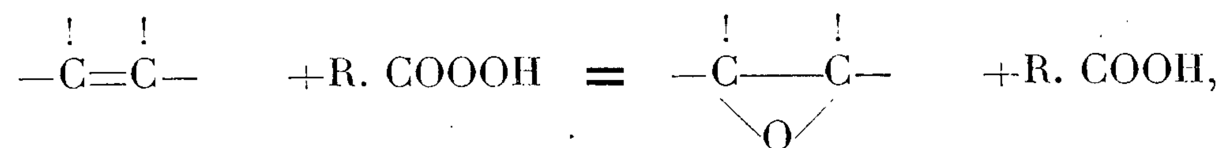
(²) D. M. Newitt et L. M. Baxt, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1711.
(³) M. Neiman et M. Gerber (sous presse).
(⁴) M. Neiman et G. Feklisov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 90, 1953, p. 583.
(⁵) M. Neiman et G. Feklisov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 87, 1952, p. 605.

CATALYSE. — *Échangeurs d'ions thermostables inorganiques, catalyseurs de réactions en chimie organique*. Note de M. **Victor Géza Austerweil**, présentée par M. Paul Pascal.

Échangeurs de cations thermostables acidorésistants pouvant servir de catalyseurs de réaction en chimie organique et constitués par des sels colloïdaux acides des métaux du quatrième groupe du système périodique.

De nombreuses réactions en chimie organique sont catalysées par des électrolytes forts : acides ou bases (estérifications, saponifications, acétalisations, cétolisations, aldolisations, réactions de Cannizzaro, de Knœvenagel, de Claisen, etc.). On avait préconisé le remplacement de ces catalyseurs solubles par des échangeurs insolubles de polarité similaire (1), (2), leur insolubilité facilitant leur élimination en fin de réaction. Cette conception s'est avérée erronée (3), (4), (5), (6) lorsque la réaction se faisait à des températures tant soit peu élevées; elle ne pouvait être répétée par le même lot d'échangeur, l'effet n'étant dû qu'à des produits de décomposition de l'échangeur dont le groupe polaire s'était détaché de la macromolécule. Cette détérioration n'avait que peu d'importance lorsque les réactions étaient déjà connues en principe, mais le cas était différent lorsqu'une pareille méthode pouvait avoir une portée pratique nouvelle. C'est par exemple le cas de *la catalyse de l'époxydation* des groupes oléfiniques dans les molécules, cette réaction portant annuellement, sur des milliers de tonnes lorsqu'il s'agit d'huiles végétales ou de matières plastiques.

L'époxydation consiste à faire réagir des peracides organiques sur des dérivés oléfiniques en présence d'acides forts catalysants, selon le schéma

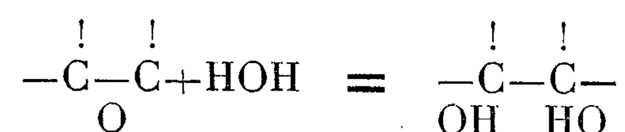


Elle a aussi été essayée en remplaçant l'acide catalysant par un échangeur de cations (polysulfostyrolène), mais n'a pu être effectuée qu'une seule fois avec le même lot d'échangeur, dont on a pu constater analytiquement la décomposition et isoler les fractions résultantes (7).

Devant la carence de ce genre d'échangeurs catalysants, on a recherché des échangeurs plus stables. Pour ce faire, il a été procédé à une modification systématique de la *molécule zéolitique*. On a remplacé méthodiquement,

d'abord le groupe aluminique de cette molécule par des oxyhydrates de chrome, puis de molybdène et de tungstène ([8]), ce qui a donné des résultats plutôt décevants pour ce qui concerne leur thermostabilité, malgré leurs bonnes qualités d'échange. Le remplacement ultérieur de la silice de ces zéolites par des dérivés des oxydes des métaux du quatrième groupe du système périodique (dont la silice est la tête de ligne) a donné par contre des résultats inattendus et fourni des échangeurs de cations de très forte capacité d'échange, très sélectifs, d'une thermostabilité et d'une acido-résistance remarquables, surtout lorsque les anions salifiant ces oxydes dérivaient d'acides polyvalents assez électronégatifs, d'un poids moléculaire assez bas, comme, par exemple, les différents acides phosphoriques, les acides borique, arsénique, etc. Les principaux sels colloïdaux acides formant ces échangeurs sont les pyrophosphates et métaphosphates de titane, les phosphates de zirconium, de hafnium, les pyrophosphates et borates de thorium et leurs mélanges, même agglomérés par de la silice colloïdale. Tous ces sels (dont le phosphate de zirconium était déjà connu) sont d'excellents échangeurs thermostables, souvent acidorésistants; ils arrivent à catalyser avec de bons rendements toutes les réactions de chimie organique indiquées ci-dessus et d'autres encore; ils sont réemployables à plusieurs reprises, à condition de les laver de temps en temps à l'aide de solvants organiques, pour débarrasser leurs interstices d'impuretés qui ont pu se former par résinification.

En présence d'acides forts libres, l'époxydation est accompagnée de formation de glycol à partir de l'époxyde déjà formé, selon le schéma :



(1) S. SUSSMANN, *Ind. and Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 1230.
(2) P. MASTAGLI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 51.
(3) V. G. AUSTERWEIL et R. PALLAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 679.
(4) V. G. AUSTERWEIL et R. PALLAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1167.
(5) R. PALLAUD et V. G. AUSTERWEIL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1219.
(6) R. PALLAUD et V. G. AUSTERWEIL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 508.
(7) W. WOOD et J. TERMINI, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 35, 1958, p. 331.
(8) V. G. AUSTERWEILL, *L'Échange d'ions, et les échangeurs*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, p. 27.

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés et caractères des monocristaux de* Fe *préparés à basse température par électrolyse du mélange en fusion : eutectique* $KCl-LiCl+FeCl_2\,4H_2O$. Note (*) de MM. **SAUL ZULKIEWICZ** et **ALEXANDRE RIMSKY**, transmise par M. Eugène Darmois.

Les cristaux préparés par électrolyse d'un mélange en fusion : eutectique $KCl-LiCl+FeCl_2\,4\,H_2O$ ont été étudiés morphologiquement et

contrôlés par diffraction des rayons X sur un monocristal. Les cristaux présentent le faciès cubique avec les faces {100} presque essentiellement. Les cristaux ont un aspect métallique.

La croissance rapide obtenue par ce mode de préparation a provoqué une tendance à l'accroissement dendritique, dû au fait que tout accident aigu donne une plus grande densité de courant, d'où une croissance très marquée du sommet du cube et des arêtes. Ainsi nous trouvons des faciès cubiques avec le centre des faces en creux ou bien une aiguille constituée par une juxtaposition des sommets du cube ou encore une aiguille à section hexagonale plus ou moins régulière lorsque les sommets du cube sont finement superposés. Cet examen morphologique a été fait, avec une loupe binoculaire, un grossissement 16 suffit étant donné la grosseur de ces cristaux (entre 5/10e et 2 à 3 mm).

Nous avons pris un échantillon monocristallin cubique au hasard et nous l'avons soumis à l'examen diffractométrique aux rayons X.

Un diagramme de Laue en retour exécuté avec le faisceau de rayons X incident normal à l'axe présumé quaternaire du cristal a montré une figure photographique caractéristique de cet axe. L'échantillon est bien monocristallin en surface.

Un autre diagramme de Laue effectué par transmission a confirmé que l'état monocristallin est l'état total du cristal en surface et en profondeur.

Nous avons complété cette étude cristallographique par un cliché du cristal tournant qui a confirmé les conclusions précédentes. De plus l'aspect des taches spectrographiques dues aux réflexions montrent que le cristal est véritablement cristallin sans tension ni déformation.

Un cliché de poudre exécuté avec le rayonnement monochromatique K_α du cobalt nous a permis de vérifier le paramètre cristallin de ce fer. Il s'agit d'un fer α cubique de structure cube face centrée et de paramètre $a = 2{,}860 \pm 0{,}0005$ Å.

Nous avons recherché la morphologie des cristaux de fer α naturel. Ces cristaux se rencontrent rarement dans la nature si ce n'est dans certains météorites où ils présentent la morphologie octaédrique {111} macle et en masse lamellaire. Nous pensons que cette différence morphologique entre les cristaux de Fe α artificiels et naturels est due aux conditions particulières de cristallisation.

Le Fe α météorique est obtenu par refroidissement à partir d'une haute température tandis que les cristaux que nous avons produits sont fournis à la température de 280° C bien au-dessous de la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$.

(*) Séance du 29 septembre 1958.

(1) J. D. Dana et E. S. Dana, *The system of mineralogy*, 7e éd., 1, p. 114-116.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Structure cristalline et composition chimique des précipités dendritiques formés dans les laitons alliés riches en zinc.* Note de Mme **Adrienne R. Weill**, MM. **Jacques Descamps** et **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Maurice Roy.

Deux nuances de laitons complexes, à matrice β′ ont été étudiées par micrographie, diffraction de rayons X et au moyen du microanalyseur à sonde électronique O. N. E. R. A.-Castaing. Dans l'un, les précipités en étoile sont homogènes, c'est une solution solide Fe-Mn-Al. Dans l'autre, les précipités sont formés de la même phase à cœur et leur branches par une solution solide ordonnée Ni-Fe-Al.

Les laitons alliés à haute résistance sont d'un emploi courant dans l'industrie. Cependant, la nature de leurs constituants secondaires n'a jamais été déterminée de manière précise [1], [2].

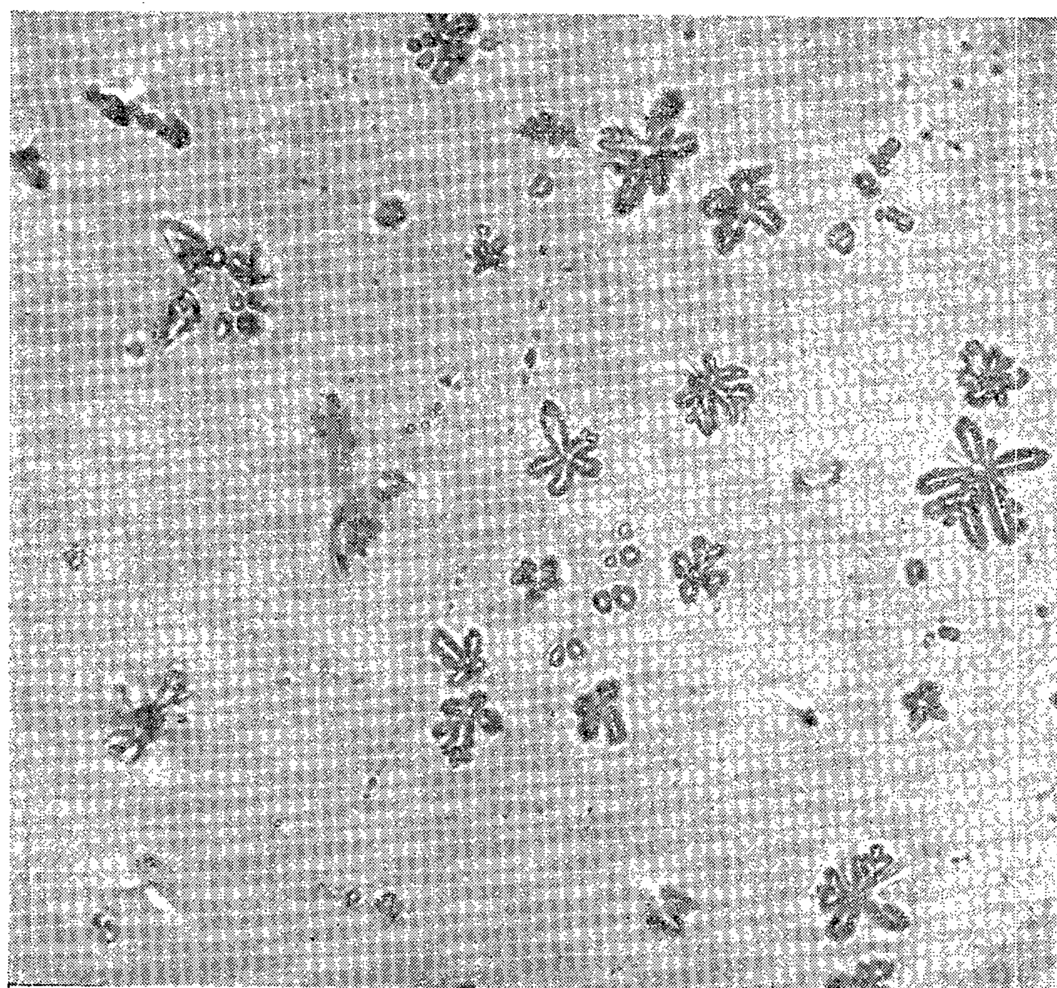


Fig. 1. — Laiton 1. Précipités en étoile dans une matrice β′. (× 1000.)

Pour lever cette indétermination, on a procédé à l'examen de deux laitons, de nuances différentes (*cf.* tableau) en employant trois méthodes : métallographie, diffraction de rayons X et analyse ponctuelle au microanalyseur à sonde électronique [3], [4].

Les micrographies obtenues après polissage électrolytique de la surface avec l'appareil Ellopol [5] sont reproduites sur les figures 1 et 2.

Dans chaque cas, on remarque de nombreux précipités dendritiques

dans la matrice β′ du laiton ; ils sont homogènes dans le laiton 1 et semblent comporter deux phases dans le laiton 2. De plus, on note dans cet échantillon, la présence d'une quatrième phase, répartie très irrégulièrement et souvent disposée le long des joints de grains.

L'étude aux rayons X, conduite sur des échantillons en forme de pointes fines obtenues par dissolution électrolytique d'une ébauche, indique dans

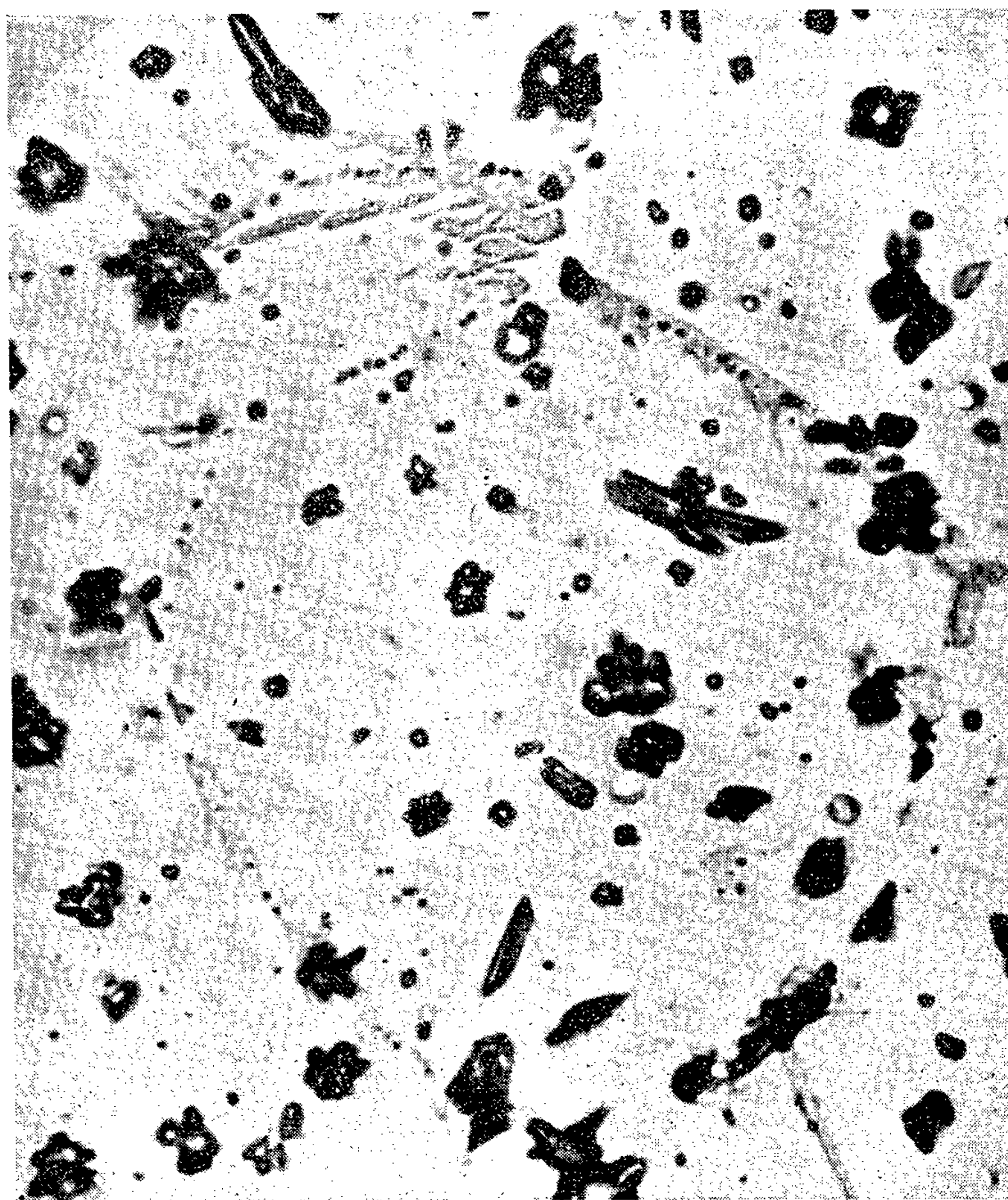


Fig. 2. — Laiton 2. Précipités en étoile à deux phases et trace d'une autre phase, notamment le long des joints de grains. (× 1000.)

le laiton 1 la présence d'une phase cubique centrée de paramètre légèrement inférieur à celui de la matrice β′. Le laiton 2, examiné dans les mêmes conditions, donne un diagramme trop complexe pour être interprété directement. Une analyse *in situ* des éléments chimiques entrant dans la composition des précipités est indispensable.

Les deux échantillons ont donc été explorés au microanalyseur O.N.E.R.A.-Castaing pour déterminer la composition chimique des étoiles. On a pris soin de les soumettre au préalable à un polissage mécanique très soigné, afin d'assurer la planéité de surface indispensable à l'application correcte de cette méthode d'analyse ([3]), ([4]).

Il est ainsi apparu que les précipités formés dans le laiton 1 sont à base de fer, avec, en solution solide, environ 12-15 % d'aluminium et 9-10 % de manganèse.

Dans le laiton 2, la même composition se retrouve au cœur des précipités dendritiques, tandis que les branches, de couleur plus foncée sur la micrographie (*fig.* 2), sont constituées essentiellement par du nickel (30 à 45 %), du fer (10 à 18 %) et de l'aluminium en quantité variable, certainement supérieure à 20 %.

A partir de ces résultats, on peut déchiffrer le diagramme de rayons X, malgré les superpositions de raies dues à la coexistence de phases de mêmes structures cristallines, quoique de compositions chimiques très différentes. On reconnaît, avec la radiation du cuivre, outre les deux phases existant dans le laiton 1, une phase isomorphe de celles-ci, de paramètre très voisin, mais ordonnée, et qui correspond à un vaste domaine de composition du diagramme Fe-Ni-Al. On trouve également trace d'une phase complexe, de structure γ, à maille triple des précédentes. Cette phase apparaît ici de préférence le long des joints de grains et ne présente pas de caractère géométrique accusé (*fig.* 2).

L'étroite parenté cristalline de ces phases provoque sans aucun doute des accollements épitaxiques entre elles, phénomène qui favorise la germination et la croissance des précipités mixtes, d'où leur grand nombre et le développement accusé de certains d'entre eux.

Une relation plus détaillée est en préparation.

Analyse chimique des laitons alliés.

Échantillon.	Traitement.	Cu %.	Zn %.	Fe %.	Al %.	Mn %.	Ni %.	Sn %.	Pb %.
Laiton 1....	Brut de coulée	60,80	30,74	1,67	4,54	2,25	–	–	–
Laiton 2....	Corroyé	52,68	40,96	0,73	1,63	1,46	1,68	0,46	0,84

(1) E. H. Dix Jr. et M. E. Dayton, *A. I. M. E.*, 68, 1923, p. 642.
(2) E. Maurer, *Kruppsche Monatshefte*, 3, 1923-1924, p. 290.
(3) R. Castaing, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1951 (Publication O. N. E. R. A., n° 55).
(4) R. Castaing et J. Descamps, *La Recherche Aéronautique*, 63, mars-avril 1958, p. 41.
(5) P.-A. Jacquet, *Cuivre, Laitons, Alliages*, 42, 1958, p. 37; 43, 1958, p. 39.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude au microscope électronique de la précipitation dans l'alliage* Al-Zn-Mg *à* 9 % *de* Zn *et* 1 % *de* Mg (AZ 9 G 1). Note de MM. **Bernard Genty, René Graf** et **Gabriel Lenoir**, présentée par M. Maurice Roy.

L'examen par transparence d'échantillons amincis par bombardement ionique montre qu'entre 100 et 150° les précipités sont de petites plaquettes orientées sur les plans (111). Au-dessus de 150° les précipités sont des plaquettes de même orientation ou des lames allongées dans les directions [110].

L'alliage AZ 9 G 1 a déjà fait l'objet d'une étude aux rayons X ([1]). Il restait à vérifier et préciser certains résultats sur la forme, la taille et l'orientation des particules précipitées.

Les échantillons sont examinés par transparence, sous 100 kV, au grandissement direct de 45 000. Ils sont préparés par la méthode d'amincissement par bombardement ionique ([2]), appliquée à des tôles d'épaisseur initiale 0,1 mm, préalablement amincies à 0,02 mm par polissage électrolytique dans un bain phospho-chromique. Les canons à ions sont alimentés par de l'argon, dont le débit est fixé grâce à un tube capillaire.

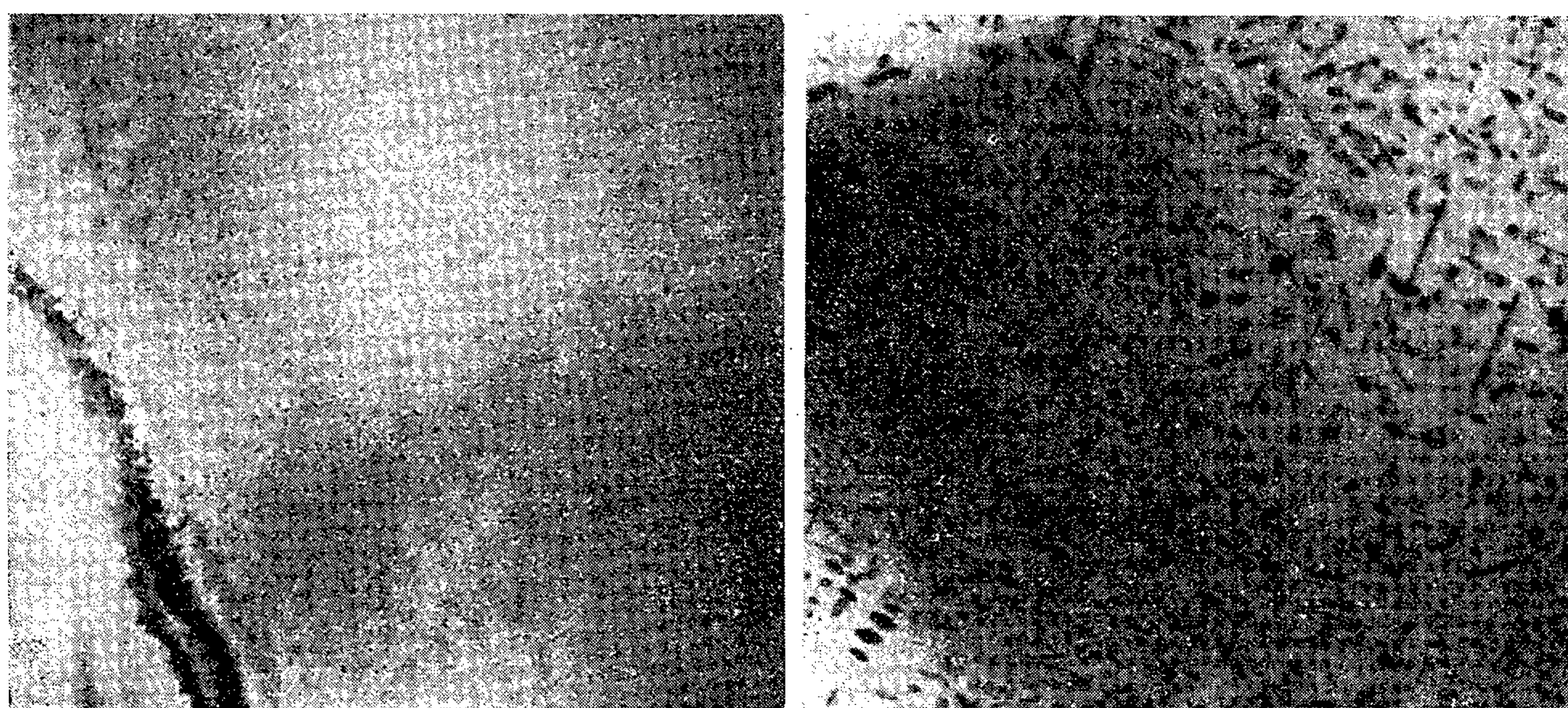


Fig. 1. — 120 h à 100° (× 45 000). Fig. 2. — 48 h à 150° (× 45 000).

Après 120 h à 100° (*fig.* 1), les micrographies électroniques montrent de nombreuses particules précipitées. Leur forme apparaît assez distinctement : ce sont des plaquettes, dont le diamètre est de l'ordre de 100 Å. Cette observation confirme les résultats des rayons X, qui indiquent l'existence de petites plaquettes d'une phase intermédiaire $MgZn_2\,\eta'$, en épitaxie sur les plans (111) de la matrice ([1]).

Après 48 h à 150° (*fig.* 2), les plaquettes sont moins nombreuses et leur diamètre atteint 450 Å. Leur orientation est très nette et l'on repère aisément les quatre familles de plaquettes correspondant à la relation d'épitaxie. Mais on observe également des précipités plus grands, dépassant parfois 4 000 Å, et qui ont l'allure d' « aiguilles », comme on en trouve dans les alliages Al-Mg-Si ([3]). Notons que l'alliage étudié contient moins de 0,02 % de Si : le développement ultérieur de ces aiguilles ne saurait donc s'expliquer par la présence de composé Mg_2Si.

Après 96 h à 175° (*fig.* 3), les micrographies électroniques deviennent très caractéristiques. Les précipités se classent alors en deux catégories :

a. d'une part de grosses plaquettes, à contours souvent hexagonaux, de diamètre 1000 à 2 500 Å;

b. d'autre part, de grands précipités très allongés, dont la longueur varie de 2 500 à 7 000 Å et la largeur de 100 à 450 Å.



Fig. 3. — 96 h à 175° (× 45 000).

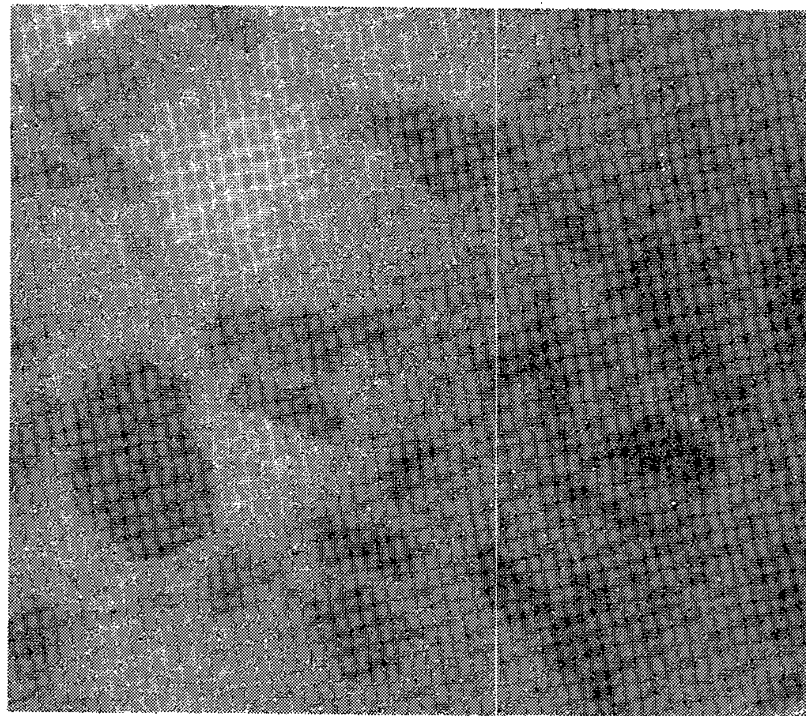


Fig. 4. — 72 h à 200° (× 45 000).

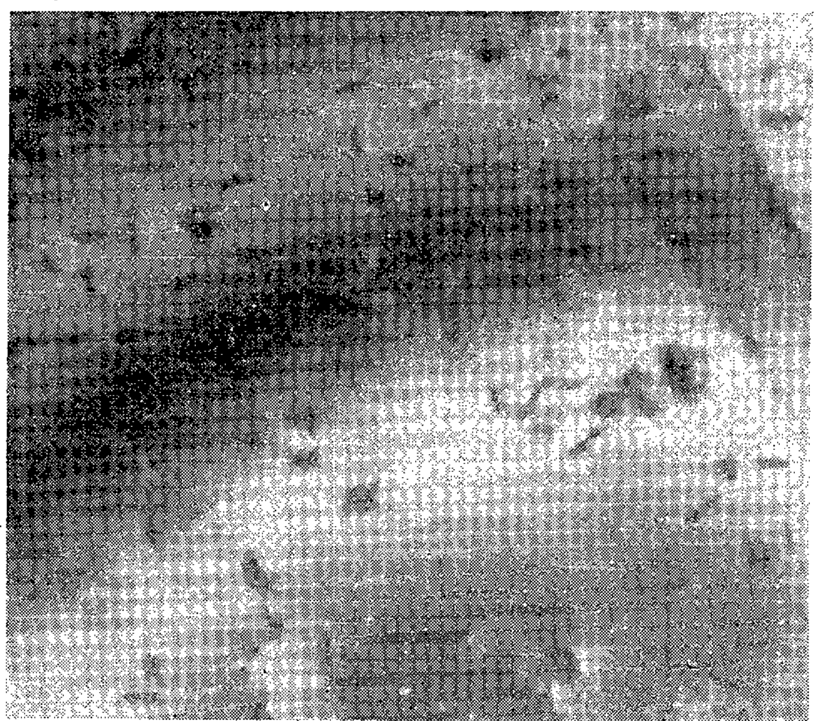


Fig. 5. — 3 h à 175° (× 45 000).

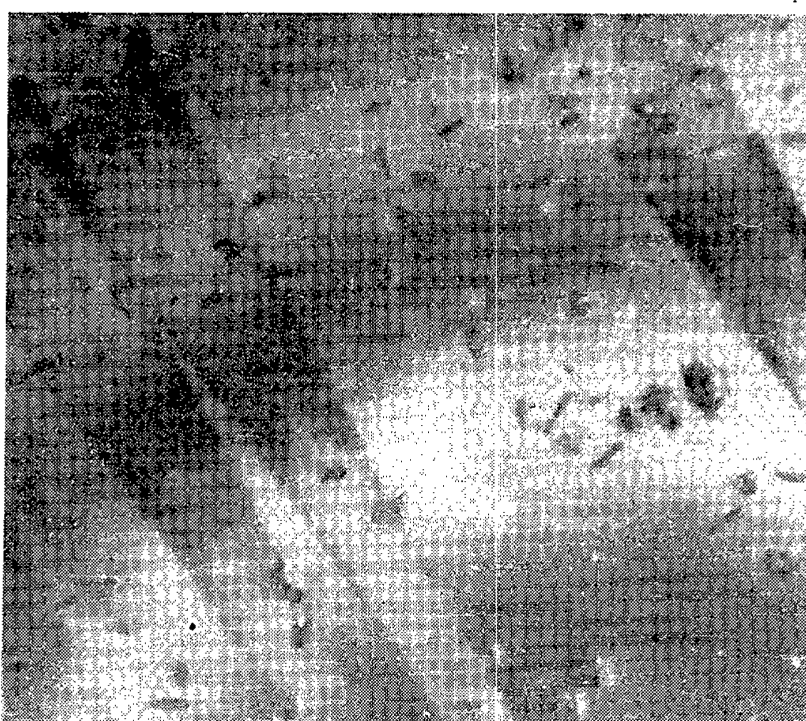


Fig. 6. — 3 h à 175° (× 45 000).

Rappelons qu'entre 135 et 200° les diagrammes de Bragg mettent en évidence une substitution progressive de la phase d'équilibre $MgZn_2$ η à la phase intermédiaire $MgZn_2$ η' (1). A 175°, cette évolution est pratiquement terminée vers 96 h, et notre première hypothèse était que les précipités *b* représentent de très grandes plaquettes, dont l'échantillon aminci ne conserve qu'une bande plus ou moins étroite suivant l'inclinaison de la plaquette. Mais cette hypothèse est à rejeter car le bord longitudinal de

ces bandes est parfaitement rectiligne, alors que la limite découpée par le polissage ionique sur des précipités qui sont manifestement des plaquettes est loin d'avoir la même netteté. Il s'agit donc plutôt de précipités en forme de « lames », et il est clair que ces lames se développent à partir des aiguilles signalées plus haut. Les plaquettes et les lames constituent donc deux aspects de la phase d'équilibre. Cette dualité de formes subsiste pour des revenus plus poussés, par exemple 72 h à 200° (*fig.* 4), et nous l'avons encore vérifiée après 24 h à 300°. Le cas des alliages Al-Mg-Si est d'ailleurs analogue ([3]).

On constate que les plaquettes et les lames sont orientées par rapport à la matrice, tout au moins au début de leur développement. Des observations, effectuées sur des microcristaux dont l'orientation a été repérée par diffraction électronique, ont permis de vérifier que les plaquettes sont parallèles aux plans (111) de la matrice, et il semble établi que l'axe longitudinal des lames est parallèle aux directions [110]. Il est, en outre, probable que le plan des lames est parallèle aux plans (111) de la matrice, et l'on peut donc admettre que les plaquettes et les lames satisfont à la même relation d'épitaxie. Il y aurait ainsi 12 familles de lames dans un cristal, ayant deux à deux même axe longitudinal. De fait, on dénombre, en général, six directions de lames sur les micrographies, ce qui vient à l'appui de notre hypothèse.

Pour des revenus prolongés à 175 et 200° une certaine dispersion se manifeste dans les directions des lames. Elle prouve qu'en se développant les précipités ne conservent pas leur orientation rigoureuse par rapport à la matrice, ce qui est conforme aux résultats des rayons X ([1]).

Notons qu'au cours de ces examens par transparence, nous avons souvent observé des mouvements de dislocations. Les figures 5 et 6 montrent par exemple, dans un échantillon revenu 3 h à 175°, deux aspects successifs d'une même plage laissée pendant quelques minutes sous le faisceau électronique. L'interaction entre les précipités et la boucle de dislocation qui se déplace se révèle peu importante.

([1]) R. Graf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 337.
([2]) R. Castaing, *Colloque International C. N. R. S.*, Toulouse, 1955, p. 117.
([3]) R. Castaing, *La Recherche Aéronautique*, n° 13, janvier-février 1950, p. 3.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'étude de la transformation allotropique* $\alpha \rightleftharpoons \beta$ *du zirconium.* Note de MM. **Jean-Paul Langeron** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs précisent certaines caractéristiques de la transformation allotropique du zirconium, relations d'orientation cristallographiques, effet de relief superficiel provoqué par le mécanisme de cisaillement. Cette transformation comporte un processus de diffusion des impuretés. La précipitation du fer en cours de transformation est analysée.

L'étude que nous présentons dans cette Note, a pour but de préciser certaines caractéristiques de la transformation allotropique Zr α (hexagonal compact) $\rightleftharpoons$ Zr β (cubique centré) (865° C) dont le mécanisme est assez controversé (1).

Cette étude a été effectuée sur différents zirconiums Van Arkel, à teneurs relativement faibles en oxygène, azote et hydrogène mais présentant des teneurs en certains éléments métalliques parfois très importantes principalement en fer dont la concentration variait entre 200 et 6 000 10^{-6}, selon les lots utilisés.

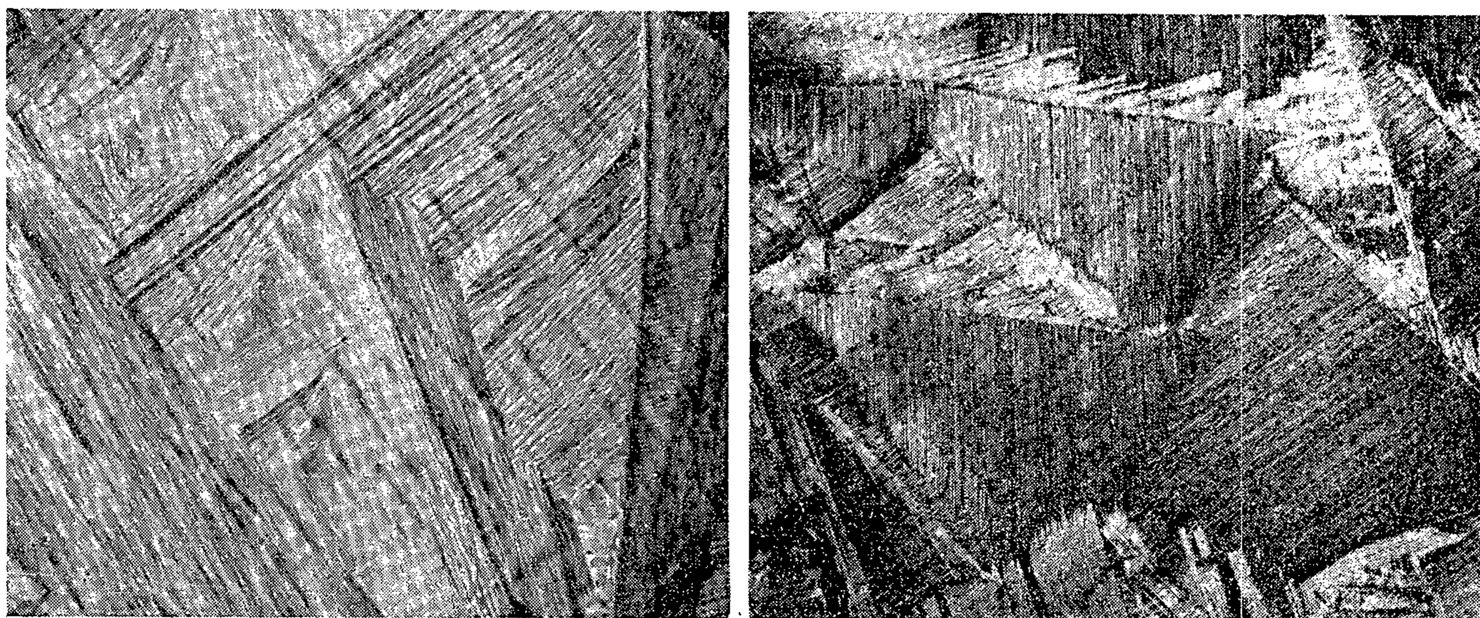


Fig. 1. Fig. 2.
Fig. 1 et 2. — Effet de relief provoqué par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.
× 160
× 12

Notre étude dilatométrique, effectuée sous vide, montre que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ne s'effectue pas à une température rigoureusement définie, mais s'étale sur un domaine de température plus ou moins important, selon la nature et la teneur des impuretés présentes. Pour les échantillons les plus purs, dont nous avons disposés, les courbes dilatométriques ne présentent pas une discontinuité nette à la transformation mais un arrondi. Dans le cas des échantillons les plus riches en fer, on constate nettement un palier eutectoïdique vers 800° C.

A la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, chaque cristal β donne naissance à un certain nombre d'orientations α. L'aspect plus ou moins aciculaire des structures α obtenues, dépend de la pureté du métal, de la vitesse de refroidissement, de la température et du temps de maintien en phase β (2).

Nous avons effectué une étude radiocristallographique, par la méthode de Laue, qui nous a permis d'établir l'existence de relations d'orientation entre les divers cristaux α, provenant d'un même cristal β. Ces cristaux α

peuvent posséder :

— soit un axe [0001] commun et leurs orientations se déduisent par rotation de 70° 32′, autour de cet axe;

— soit un axe du type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ commun et se déduisent alors par rotation de 60° autour de cet axe.



Fig. 3.

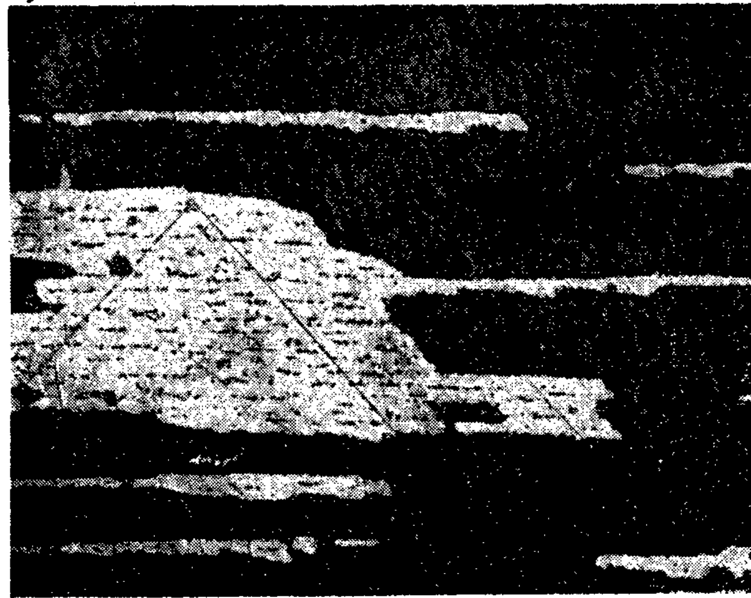


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Précipitation du composé $ZrFe_2$ sous forme d'alignements parallèles, correspondant à la trace du plan limite.

Refroidissement rapide × 100. Refroidissement à 300°/h × 80.

D'une manière générale, les relations d'orientation entre deux grains α quelconques, provenant du même cristal β, sont une combinaison de rotations de ces deux types. Ces résultats sont en accord avec les relations cristallographiques, établies par W. G. Burgers ([3]) entre le cristal β parent et les cristaux α, à savoir :

$$(0001)_\alpha // \{110\}_\beta \quad \text{et} \quad \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta.$$

La transformation $\beta \to \alpha$ se traduit sur la surface polie du métal, par un certain effet de relief ([4]). Sur des échantillons portés en phase β sous vide, nous l'avons analysé directement après refroidissement (*fig.* 1). On l'observe également sur les faces cristallines β qui se développent lors du dépôt du métal en phase β au cours du procédé Van Arkel (*fig.* 2).

Cet effet de relief correspond à l'existence de stries rectilignes, présentant une direction bien définie, au sein de chaque orientation α. Les joints de grains séparant deux orientations α adjacentes, sont généralement constitués d'une succession de segments rectilignes, parallèles soit à l'une, soit à l'autre des directions des stries figurant dans chacun des grains.

Cet effet de relief est donc en relation directe avec l'orientation des grains α. Comme dans le maclage mécanique, il serait dû à un basculement

de la surface provoqué par le mécanisme de cisaillement intervenant dans la transformation. La direction des stries observées correspondrait à la trace du « plan limite ».

Dans le cas d'éprouvettes de zirconium, présentant une teneur en fer supérieure à la limite de solubilité en α de cet élément, nous constatons que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, s'accompagne de la précipitation du composé $ZrFe_2$. Ce constituant apparaît à l'examen micrographique après attaque, sous forme d'alignements parallèles au sein de chaque orientation α, dont la direction est la même que celle observée dans l'effet de relief (*fig.* 3 et 4).

Cette précipitation est d'autant plus fine que le refroidissement à partir de la phase β est plus rapide.

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ implique donc un processus de diffusion des impuretés, du fer dans le cas présent, et se distingue par là nettement des transformations martensitiques classiques qui s'opèrent sans modification de composition des phases.

Le développement des cristaux α de zirconium, au sein de chaque grain β, s'opérerait par la formation de plaquettes α, selon un mécanisme cristallographique du type cisaillement, auquel correspond l'effet de relief et les relations d'orientations observées. Ce cisaillement donnant une phase α, sursaturée en fer dans le cas présent, il doit être suivi immédiatement du rejet du composé $ZrFe_2$ qui, lorsque la vitesse de refroidissement est trop élevée pour permettre une diffusion à grande distance dans la matrice β environnante, précipite le long du « plan limite ». Cette précipitation semble alors s'effectuer à distance régulière au cours du développement de chaque orientation (*fig.* 3 et 4).

Nous nous proposons de poursuivre ces études dans le cas d'un zirconium purifié par la méthode de la « zone fondue ».

(1) Mise au point de A. R. KAUFMANN et T. T. MAGEL, *in* B. LUSTMAN et F. KERZE, *The Metallurgy of zirconium*, Mc. Graw-Hill Book, New-York, 1955.

(2) J.-P. LANGERON et P. LEHR, *Revue de Métallurgie*, 55, Octobre 1958.

(3) W. G. BURGERS, *Physica*, 1, 1934, p. 561.

(4) J.-P. LANGERON et P. LEHR, Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie, Octobre 1957. A paraître : *Revue de Métallurgie*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres d'absorption infrarouge d'halogénures d'uranyle anhydres*. Note de M. **JACQUES PRIGENT**, présentée par M. Louis Hackspill.

La préparation d'halogénures d'uranyle anhydres et la détermination des spectres infrarouge à l'aide d'échantillons soigneusement maintenus à l'abri de l'air montre que l'ion uranyle anhydre est linéaire. Cette conclusion rejoint celle de la diffractométrie X. Le travail permet d'expliquer des contradictions antérieures.

La structure de l'ion uranyle a fait l'objet de travaux aux conclusions contradictoires : selon la méthode de détermination utilisée l'ion paraît tantôt linéaire, tantôt angulaire.

Les spectres de diffraction X donnent une structure linéaire pour l'acétate double d'uranyle et de sodium ([1]) et le fluorure d'uranyle ([2]). Des chaînes linéaires O—U—O apparaissent dans le réseau de l'oxyde UO_3 hexagonal et de certains uranates ([2]).

De leur côté les spectres infrarouges des variétés solides hydratées ([3]), ([4]), ([5]), ([6]) et les spectres Raman ([3]), ([7]), ([8]), ([9]) des solutions concentrées mettent en évidence un ion uranyle angulaire. Trois fréquences de vibration le caractérisent :

$\nu_1 = 860$ cm^{-1} (symétrie); $\nu_2 = 210$ cm^{-1} (déformation); $\nu_3 = 930$ cm^{-1} (asymétrique).

Pour lever cette contradiction nous avons préparé deux sels d'uranyle anhydres, très purs, le chlorure et le bromure, et en avons déterminé les spectres d'absorption infrarouge, qui n'étaient pas connus.

A titre de précaution chacun des halogénures est obtenu par deux voies différentes : synthèse par halogénation de l'oxyde UO_2, oxydation du tétrahalogénure.

La chloruration de l'oxyde UO_2 ([10]) s'effectue sous une pression de chlore d'une atmosphère par chauffage progressif de 215°C (seuil d'attaque) jusqu'à 800°C.

Un refroidissement lent jusqu'à solidification (500°C) permet de séparer par décantation l'oxyde résiduel (environ 10 %).

La bromuration de l'oxyde UO_2 est effectuée en tube scellé à 265°C avec les précautions signalées dans un travail antérieur ([11]).

L'action de l'oxygène sur le tétrachlorure d'uranium a lieu vers 350°C ([12]); elle est caractérisée par la réaction



$$UCl_4 + O_2 \rightarrow UO_2Cl_2 + Cl_2.$$

En fait à cette température la préparation du tétrachlorure d'uranium et son oxydation peuvent résulter d'une action simultanée du tétrachlorure de carbone et de l'oxygène sur l'oxyde UO_3.

Le tétrabromure d'uranium est oxydé lentement à température inférieure à 160°C pour éviter la formation de l'oxyde U_3O_8. Le tétrabromure utilisé est obtenu par action simultanée de vapeurs de sulfure de carbone et de brome sur l'oxyde UO_2, suivie d'une purification par sublimation à 600°C ([12]).

Les halogénures préparés qui sont très hygroscopiques ont été isolés avec le plus grand soin dans des pastilles de bromure de potassium obtenues sous pression en atmosphère rigoureusement anhydre.

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre Perkin-Elmer de modèle 112, à simple faisceau.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant qui permet la comparaison avec les spectres du chlorure hydraté et de l'oxyde UO_3.

	ν_1.	ν_3.				
UO_2Cl_2 (synth.).......	–	905 (F)	–	948 (f)	–	1 025 (f)
UO_2Cl_2 (oxyd.).......	–	905 (F)	–	948 (f)	–	1 015 (f)
UO_2Br_2 (synth.).......	852 (f)	905 (F)	930 (f)	948 (m)	–	–
UO_2Br_2 (oxyd.).......	–	905 (F)	930 (f)	948 (m)	–	–
UO_2Cl_2, $3H_2O$ (4).....	860 (f)	–	930 (F)	–	–	–
UO_3 (6)..............	–	902 (F)	–	–	998 (f)	–

La bande de forte intensité ν_3 relative aux dérivés hydratés, est décalée à 905 cm^{-1} pour les composés anhydres; ν_1 devient inactive. On en déduira que l'ion uranyle anhydre est linéaire, la présence de molécules d'eau étant seule susceptible, par la dissymétrie qu'elle entraîne, de lui donner un caractère angulaire.

La présence d'une bande d'absorption intense à 902 cm^{-1} dans le spectre de l'oxyde UO_3 à chaînes linéaires confirme notre hypothèse.

(1) I. Fankuchen, *Phys. Rev.*, **43**, 1933, p. 1048.
(2) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **1**, 1948, p. 265.
(3) G. K. T. Conn et C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1938, p. 1483.
(4) J. Lecomte et R. Freymann, *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1941, p. 622.
(5) A. N. Sevchenko et B. I. Stepanov, *J. Exp. and Theor. Phys., U. S. S. R.*, **19**, 1949, p. 1113.
(6) G. Tridot, *Thèse*, Paris, 1955.
(7) B. S. Satyanarayana, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, **15** A, 1942, p. 414.
(8) H. W. Crandall, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 602.
(9) J. Sutton, *Some préliminary observations on the Raman spectra of uranyl salts*, *A. E. R. E.*, C/R 768, Harwell 1951,
(10) E. Peligot, *Ann.*, **43**, 1842, p. 278.
(11) J. Prigent, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 102.
(12) J. J. Katz et E. Rabinowitch, *The chemistry of uranium* (part I). *N. N. E. S.*, Div. **8**, **5**, 1951.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés fonctionnels de la pyridazine.* Note (*) de MM. **Robert Delaby** †, **Robert Damiens** † et **Max Robba**, transmise par M. Marcel Delépine.

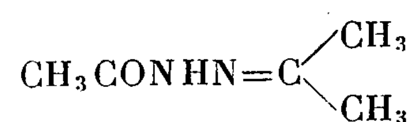
Poursuivant l'étude de dérivés fonctionnels des diazines (1) nous avons réalisé la synthèse de pyridazines possédant la fonction amidine et amidoxime à partir de la cyano-3 pyridazine dont le mode d'accès est décrit.

La cyano-3 pyridazine a été préparée par déshydratation de l'amide correspondant au moyen de l'oxychlorure de phosphore; la synthèse de

l'amide, décrit par Leanza, Becker et Rogers ([2]) a été effectuée à partir du furfural en huit stades qui ont été étudiés systématiquement et dont certains ont dû être modifiés.

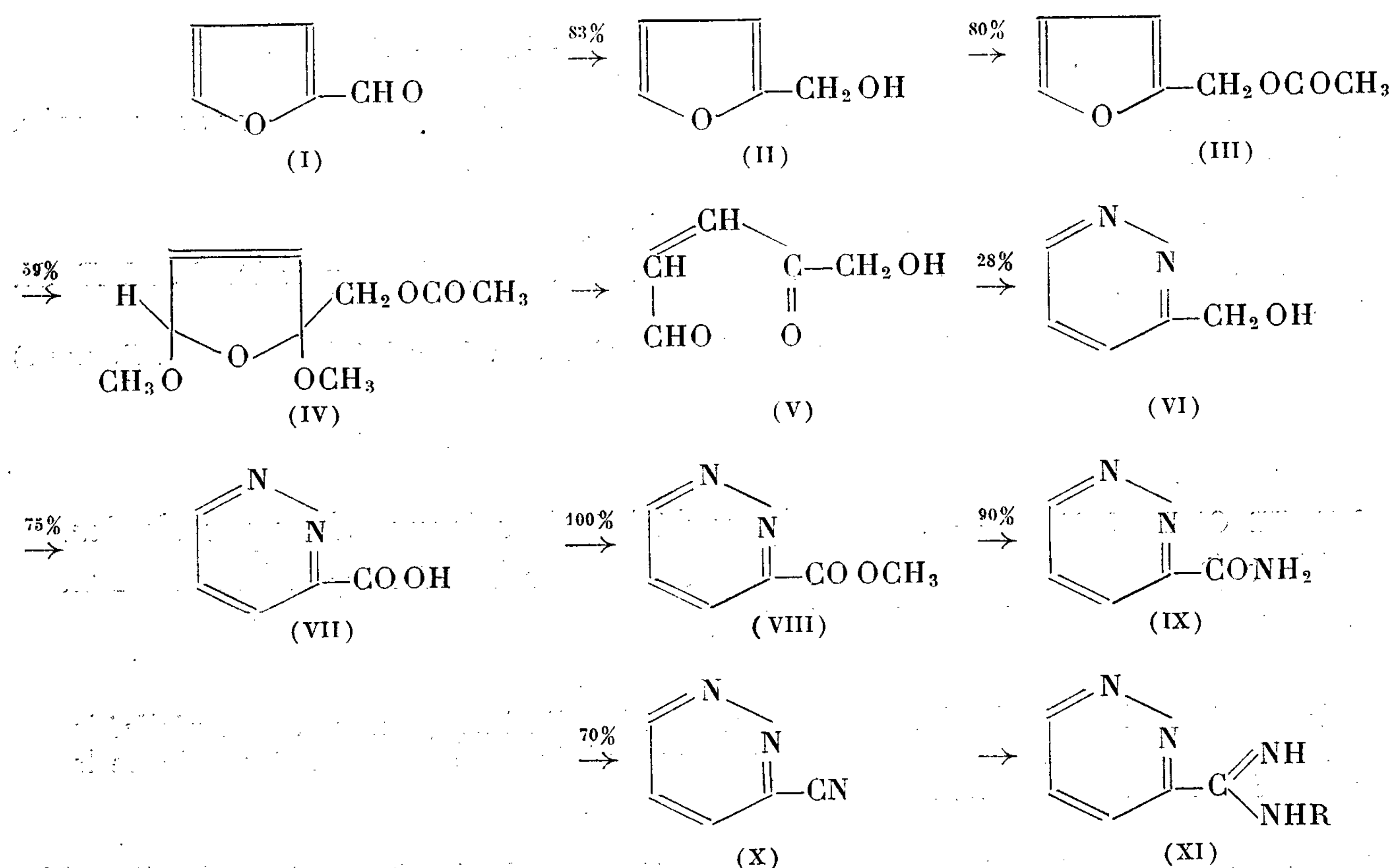
Le furfural (I) est réduit en alcool furfurylique (II) par une réaction de Cannizzaro ([3]). Après estérification en acétate de furfuryle (III) par l'anhydride acétique ([4]), le brome en solution dans le méthanol conduit à l'acétate de diméthoxy-2.5 dihydro-2.5 furfuryle (IV). Cet acétal cyclique est hydrolysé par l'acide sulfurique dilué et l'alcool-aldéhyde-cétone (V) qui en résulte est condensé avec l'hydrazine pour aboutir à l'hydroxyméthyl-3 pyridazine (VI) selon la méthode de Clauson-Kaas et Limborg ([5]).

Au cours de cette opération, les auteurs isolent avec l'alcool un corps hygroscopique qu'ils n'ont pas étudié et que nous avons pu identifier : il s'agit de l'hydrazide de l'acide acétique $CH_3CONHNH_2$ formé par action de l'hydrazine en excès sur l'acide acétique produit au cours de l'hydrolyse. Cet hydrazide étant hygroscopique, nous avons préparé l'hydrazone de l'acétone,



qui n'abaisse pas le point de fusion de l'acétylhydrazone de l'acétone synthétisée selon Curtius et Hofmann ([6]).

L'hydroxyméthyl-3 pyridazine est alors oxydée en carboxy-3 pyridazine (VII) par le permanganate de potassium en solution aqueuse neutre.



A l'ester éthylique préparé par Leanza, Becker et Rogers ([2]), nous avons

préféré l'ester méthylique (VIII) obtenu avec un rendement quantitatif par action d'une solution éthérée de diazométhane. Cet ester méthylique (F 139°) non décrit jusqu'ici est amidifié par l'ammoniac anhydre dans le méthanol absolu.

La cyano-3 pyridazine (X) (F 43-44°) est préparée avec un rendement voisin de 70 % de manière analogue à la cyano-pyrazine [1] par contact et chauffage à reflux de l'amido-3 pyridazine (IX) dans un excès d'oxychlorure de phosphore.

L'addition d'amines primaires au nitrile en présence de chlorure d'aluminium conduit aux amidines N-monosubstituées (XI) tandis que la synthèse de la pyridazine-amidoxime-3 est effectuée par chauffage en solution aqueuse d'un mélange équimoléculaire de nitrile, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium.

Les points de fusion et les rendements à partir du nitrile des quelques amidines et de l'amidoxime obtenues sont réunis dans le tableau suivant.

R.	F (°C).	Rdt (%).
$-C_6H_5$	121	69
$-C_6H_4-CH_3(p)$	133	73
$-C_6H_4-Cl\ (p)$	152	70
$-C_{10}H_7$	137	65
$-CH_2C_6H_5$	92	64
$-OH$	240	90

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) R. Delaby, R. Damiens et M. Robba, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 822.

(2) W. J. Leanza, M. J. Becker et E. F. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4086.

(3) *Synthèses organiques*, Volume collectif I, p. 41.

(4) *Synthèses organiques*, Volume collectif I, p. 4.

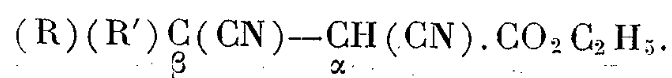
(5) N. Clauson-Kaas et F. Limborg, *Acta Chem. Scandinavica*, 1, 1947, p. 619.

(6) Curtius et T. S. Hofmann, *J. f. prakt. Chem.*, (2), 53, 1895, p. 544.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Pharmacie chimique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse du β-méthyl, β-éthyl, α-benzyl, α.β-dicyanopropionate d'éthyl.* Note (*) de MM. **Henri Le Moal** et **Michel Martin-Bouyer**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse des esters-dinitriles de formule générale :



$$(R)(R')\underset{\beta}{C}(CN)-\underset{\alpha}{C}H(CN).CO_2C_2H_5.$$

a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [1]. Pour préciser le rôle de l'hydrogène en α, nous avons montré dans une Note précédente [2] l'intérêt

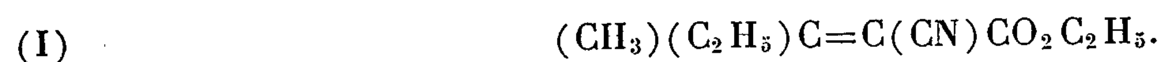
d'une étude comparative de la réactivité des esters-dinitriles trisubstitués de formule générale :



$$(R)(R')C(CN)—C(R'')(CN).CO_2C_2H_5.$$

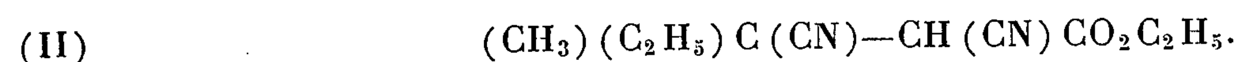
La présente Note concerne le β-méthyl, β-éthyl, α-benzyl, α.β-dicyanopropionate d'éthyle.

1. La condensation du cyanacétate d'éthyle sur la méthyl-éthylcétone suivant la méthode de Cope modifiée [3], conduit à l'ester-nitrile éthylénique (I):



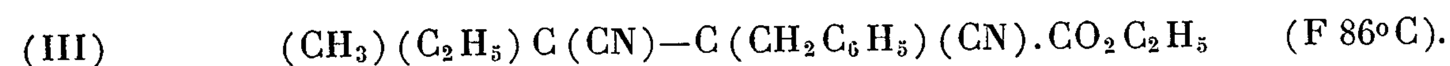
$$\text{(I)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C{=}C(CN)CO_2C_2H_5.$$

L'acide cyanhydrique en milieu hydroalcoolique s'additionne sur l'ester-nitrile (I), pour donner l'ester-dinitrile (II), déjà signalé :



$$\text{(II)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C(CN)—CH(CN)CO_2C_2H_5.$$

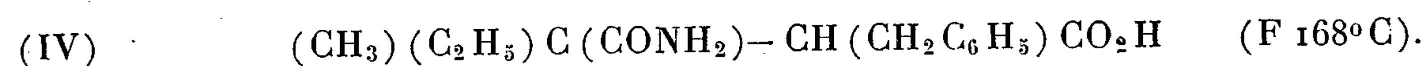
L'ester- dinitrile (II), comme son homologue β.β-diméthyl, possède en α un hydrogène facilement remplaçable par un atome de sodium. Par action du chlorure de benzyle, le dérivé sodé conduit à l'ester β-méthyl, β-éthyl, α-benzyl, α.β-dicyanopropionate d'éthyle (III), $C_{17}H_{20}O_2N_2$. Rdt 73 %.



$$\text{(III)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C(CN)—C(CH_2C_6H_5)(CN).CO_2C_2H_5 \quad (\text{F } 86^\circ\text{C}).$$

A l'ester-dinitrile de formule (III), correspondent deux racémates isomères, dont un seul (F 86°) a été isolé. Sa structure reste à déterminer.

L'hydrolyse de l'ester-dinitrile (III), effectuée par la potasse glycolique à 20 %, conduit à un acide β-méthyl, β-éthyl, β-amide, α-benzyl-propionique (IV), $C_{14}H_{19}O_3N$:

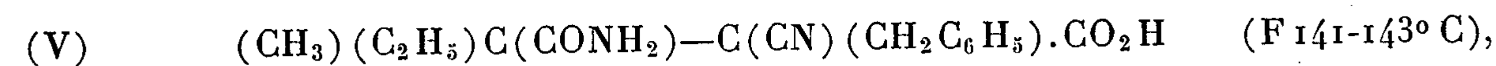


$$\text{(IV)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C(CONH_2)—CH(CH_2C_6H_5)CO_2H \quad (\text{F } 168^\circ\text{C}).$$

L'hydrolyse alcaline ne permet pas d'obtenir, comme c'était le cas pour l'homologue β.β-diméthyl, le diacide correspondant, à savoir l'acide β-méthyl, β-éthyl, α-benzylsuccinique.

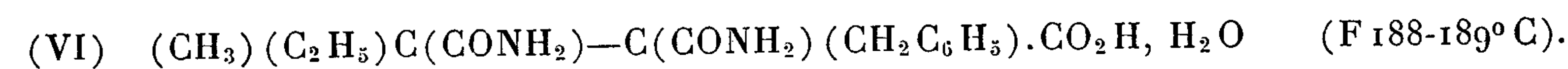
2. Réalisée par étapes, l'hydrolyse de l'ester-dinitrile (III) a permis d'isoler les dérivés intermédiaires entre (III) et (IV). Ces dérivés se sont révélés identiques qu'on parte du racémate solide seul ou du mélange des deux racémates isomères de l'ester (III).

a. Traité par l'hydroxyde de sodium à froid, pendant 96 h en milieu hydroalcoolique, l'ester (III) donne à côté d'un acide amide-nitrile (V), $C_{15}H_{18}O_3N_2$:



$$\text{(V)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C(CONH_2)—C(CN)(CH_2C_6H_5).CO_2H \quad (\text{F } 141\text{-}143^\circ\text{C}),$$

un acide diamide (VI), $C_{15}H_{20}O_4N_2$, qui cristallise avec une molécule d'eau.



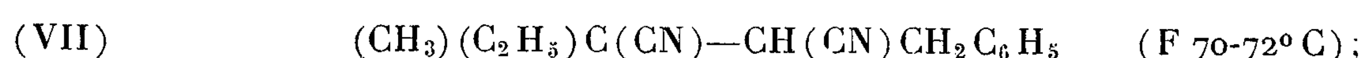
$$\text{(VI)} \quad (CH_3)(C_2H_5)C(CONH_2)—C(CONH_2)(CH_2C_6H_5).CO_2H,\ H_2O \quad (\text{F } 188\text{-}189^\circ\text{C}).$$

b. Traité par le carbonate de sodium N à l'ébullition pendant 54 h en milieu hydroalcoolique (50 %), l'ester (III) conduit principalement à l'acide

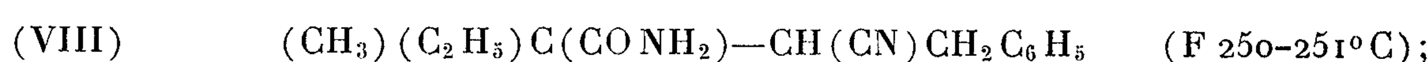
diamide (VI). La comparaison avec l'homologue β.β-diméthyl montre que dans les mêmes conditions opératoires les groupements nitriles de l'ester (III) sont beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse alcaline.

c. Traité par l'hydroxyde de sodium N à chaud pendant 1 h en milieu hydroalcoolique (50 %), l'ester (III) conduit à un mélange d'où l'on isole successsivement :

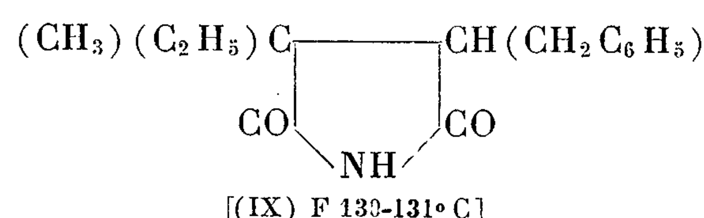
le dinitrile (VII), $C_{14}H_{16}N_2$:



le nitrile amide (VIII), $C_{14}H_{18}ON_2$:



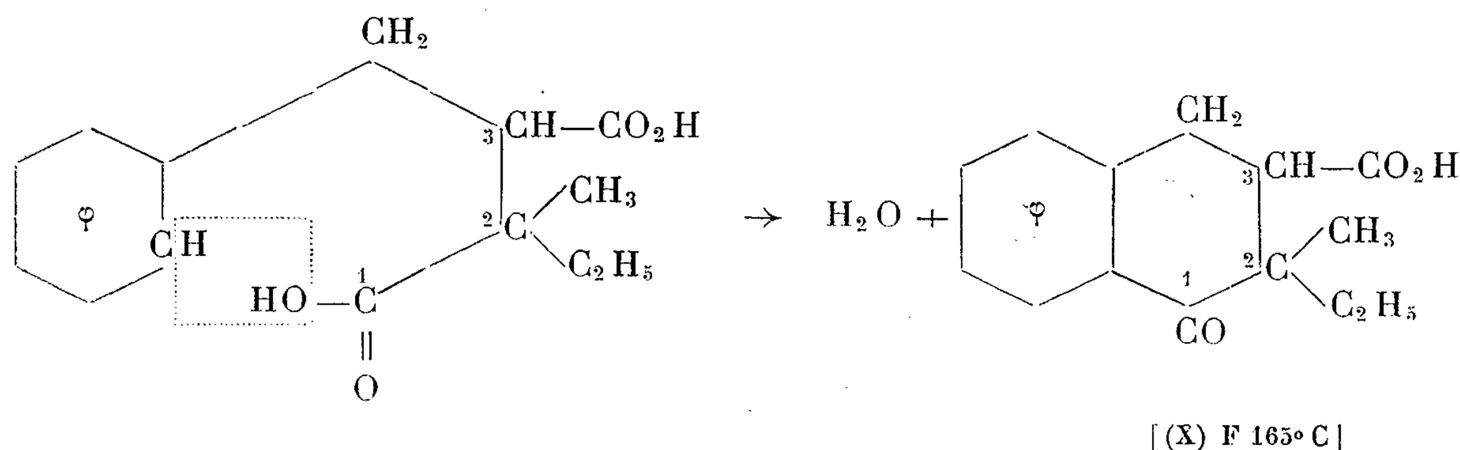
l'imide (IX), $C_{14}H_{17}O_2N$:



Comme dans le cas de l'hydrolyse similaire de nombreux esters dinitriles β.β-disubstitués, il a été possible d'isoler l'amide nitrile intermédiaire (VIII). Ce résultat n'avait pu être obtenu dans le cas de l'ester-dinitrile homologue β.β-diméthyl.

3. *Hydrolyse acide de l'ester* (III). — *a*. L'hydrolyse par l'acide sulfurique concentré et froid, suivant la méthode de Bouvault et Blanc conduit à l'acide diamide (VIII), comme dans le cas des esters-dinitriles β.β-disubstitués.

b. L'hydrolyse de (III) par un mélange d'acide acétique et sulfurique à l'ébullition, suivant la méthode de Cragoë [4] ne conduit pas au diacide correspondant. Celui-ci se transforme dans le milieu réactionnel, par cyclisation en carboxy-3, méthyl-2, éthyl-2, tétralone (X), $C_{14}H_{16}O_3$, d'après le schéma



De l'étude précédente, on peut dégager les conclusions suivantes :

1° Comme pour son homologue β.β-diméthyl, l'hydrolyse ménagée et orientée de l'ester-dinitrile (III) à l'aide de solutions basiques de pH déterminé, permet de préparer de nombreux composés azotés.

2° Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'isoler l'acide-dinitrile corres-

pondant à l'ester (III). L'obtention de l'acide-amide nitrile (V) après traitement acide de la phase 2*a* ne permet pas de conclure à la présence même transitoire de ce composé dans le milieu réactionnel.

Nous reviendrons ultérieurement sur ce problème de l'ester III.

3° Les fonctions nitriles montrent une grande sensibilité réactionnelle, et l'évolution vers le stade amide apparaît beaucoup plus aisée que dans le cas de l'ester-dinitrile homologue β.β-diméthyl.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) H. LE MOAL et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1548; H. LE MOAL et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572; R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1313.

(2) H. LE MOAL et M. MARTIN-BOUYER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 214.

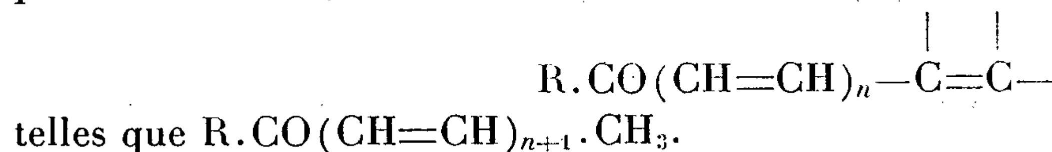
(3) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 206.

(4) E. J. CRAGOË, C. M. ROBB, I. N. SPRAGUE, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.

(Faculté des Sciences, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques. Préparation de cétones conjuguées bi et polyéthyléniques.* Note de Mlle **THÉRÈSE CUVIGNY** et M. **HENRI NORMANT**, présentée par M. Marcel Delépine.

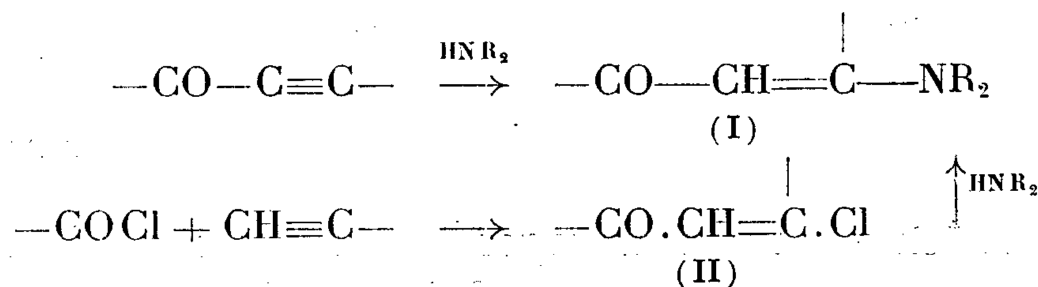
L'action des magnésiens vinyliques sur les aminocétones $R.CO.(CH{=}CH)_nNR'_2$ permet d'obtenir, dans de bonnes conditions, des cétones polyéthyléniques diverses



telles que $R.CO(CH{=}CH)_{n+1}.CH_3$.

L'action des réactifs de Grignard sur les cétones éthyléniques aminées a été signalée dès 1931 (1). Cette étude, reprise récemment (2), (3), nous oblige à publier les premiers résultats obtenus avec les magnésiens vinyliques.

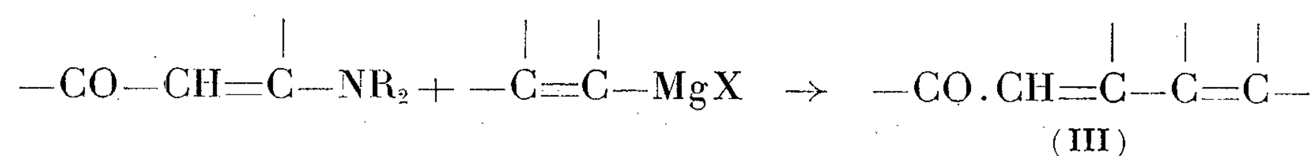
Les aminocétones (I) peuvent être préparées directement par addition des amines secondaires aux alcynes. On peut également traiter ces alcynes par un chlorure d'acide et faire réagir l'amine sur la cétone chlorée vinylique intermédiaire (II)



Vis-à-vis des organomagnésiens, les cétones (I) se comportent comme des vinylogues d'amides et conduisent à des cétones α-éthyléniques (4).

L'action des magnésiens vinyliques nous a permis de préparer, dans d'excel-

lentes conditions, des cétones bi-éthyléniques (III) de structure totalement conjuguée.



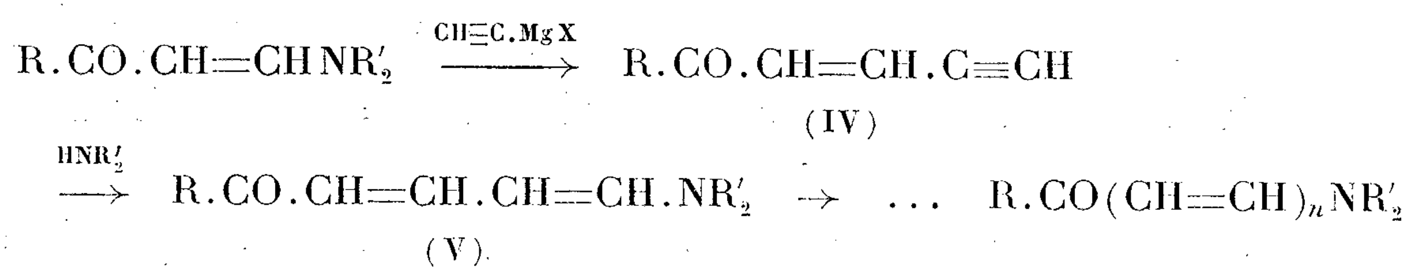
$$-CO-CH=\overset{|}{C}-NR_2 + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-MgX \rightarrow -CO.CH=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \quad \text{(III)}$$

résultat que nous avions déjà obtenu à partir des β-dicétones symétriques [5].

Cétones R.CO.CH=CH.R'.

R.	R'.	Rdt (%).	É/p (°C).	d_4^t.	n_D^t.
CH_3	$CH_2=CH$............	Polym. marquée	45-47/15	0,892/20	1,4789
CH_3	$CH_3.CH=CH$.........	82	72/15	0,890/21	1,5204
$n C_3H_7$	$CH_3.CH=CH$.........	74	98/15	0,880/23	1,5062
C_6H_5	$CH_3.CH=CH$.........	68	96/0,1 F 57°	1,019/20	1,6137
CH_3	$CH_2=C(CH_3)$.........	72	63/14	0,894/19	1,4982
CH_3	$(CH_3)_2C=CH$,........	88	88/15	0,892/20	1,5327
CH_3	$C_6H_5C\equiv C$............	68	125/0,1 F 48°	–	–

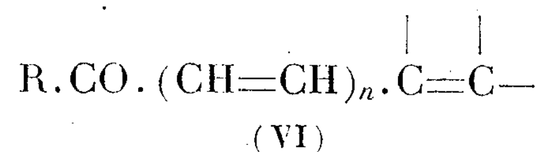
L'emploi du monomagnésien de l'acétylène [6] nous a encore permis de passer à des vinylogues supérieurs (IV)



$$R.CO.CH=CHNR'_2 \xrightarrow{CH\equiv C.MgX} R.CO.CH=CH.C\equiv CH \quad \text{(IV)}$$

$$\xrightarrow{HNR'_2} R.CO.CH=CH.CH=CH.NR'_2 \quad \text{(V)} \rightarrow \ldots \quad R.CO(CH=CH)_nNR'_2$$

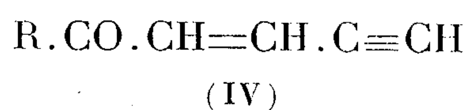
qu'on peut faire réagir comme ci-dessus avec les magnésiens vinyliques pour avoir les cétones (VI)



$$R.CO.(CH=CH)_n.\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \quad \text{(VI)}$$

On dispose ainsi d'une méthode de récurrence féconde pour l'obtention de cétones conjuguées polyéthyléniques

Nous avons préparé les composés (IV)



$$R.CO.CH=CH.C\equiv CH \quad \text{(IV)}$$

R.	Rdt (%).	É/p (°C).	d_4^t	n_D^t	2.4-DNPH. F (°C).
CH_3............	53	51/18	0,926/20	1,4954	209
$n C_3H_7$..........	66	73/16	0,903/23	1,4855	119

et les cétones (VI) du type $R.CO(CH{=}CH)_3CH_3$, entre autres,



$C_3H_7.CO.CH{=}CH.CH{=}CH.CH{=}CH.CH_3$

$\hat{E}_{0,4}$ 60-65°; d_4^{20} 0,883; n_D^{20} 1,5058; 2.4-DNPH, F 84°.

Il est remarquable que malgré un excès de magnésien et le chauffage à reflux du mélange réactionnel, on n'obtienne pas de carbinols tertiaires.

Ceci montre que le groupement $\rangle$CO n'est jamais libéré au cours de la réaction, pas plus que dans le cas des formamides vinylogues. De plus, il ne se fait pas ou très peu d'amine; cet effet, dû, sans doute, au remplacement de H par un radical R reste à préciser.

(1) Benary, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 64, 1931, p. 2543.
(2) Kochetkof, in *Chem. Abst.*, 49, 1955, p. 6090.
(3) Jutz, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 91, 1958, p. 1867.
(4) Leur structure étudiée à l'infrarouge, le mécanisme de la réaction et les détails expérimentaux paraîtront ailleurs.
(5) C. Crisan et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1451.
(6) E. R. H. Jones et coll., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.

(Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — 6-*Alcoyl réserpines*. Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Georges Muller** et **André Allais**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs préparent les 6-méthyl et 6-éthyl réserpines à partir des tryptamines correspondantes. L'alcoylation en 6 renforce ou prolonge sensiblement l'effet dépresseur de la réserpine.

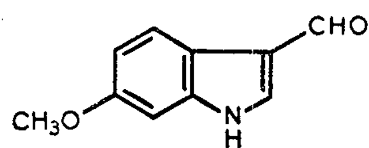
A l'occasion de nos recherches sur la synthèse de la réserpine, nous avons préparé et décrit plusieurs déserpidines différemment substituées sur le noyau A (1). Deux de ces composés, les 10-méthoxy et 10-chloro déserpidines, nous ont permis de constater qu'il était possible de réaliser un clivage des effets réserpiques (2). Nous faisons état dans cette Note de la préparation de deux nouveaux dérivés dans lesquels un alcoyle (méthyle ou éthyle) est inséré en position 6 sur le noyau C de la réserpine (VII).

1. Les β-alcoyl 6-méthoxy tryptamines intermédiaires ont été obtenues à partir du 3-formyl 6-méthoxy indole (I), (3). Par condensation avec le nitrométhane, on accède à un nitroéthène (II), F 202°, qu'on alcoyle par l'iodure de méthyl- ou d'éthyl-magnésium. Après réduction de la fonction nitrée par l'hydrure d'aluminium-lithium, on aboutit aux tryptamines racémiques (III), isolées sous forme de leurs picrates, F 242° (méthyle), F 223° (éthyle).

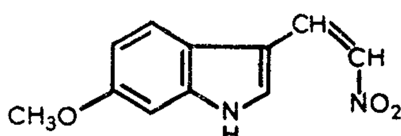
Analyse des picrates :

— Composé III, $R = CH_3$: $C_{18}H_{19}O_8N_5 = 433,4$, calculé %, C 49,9; H 4,4; N 16,2; trouvé %, C 50,0; H 4,5; N 16,0;

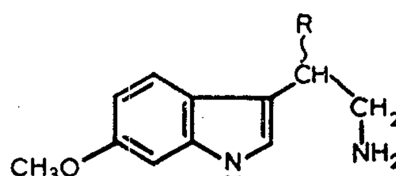
— Composé III, $R = C_2H_5$: $C_{19}H_{21}O_8N_5 = 447,4$, calculé %, C 51,0; H 4,7; N 15,6; trouvé %, C 50,9; H 4,8; N 15,4.



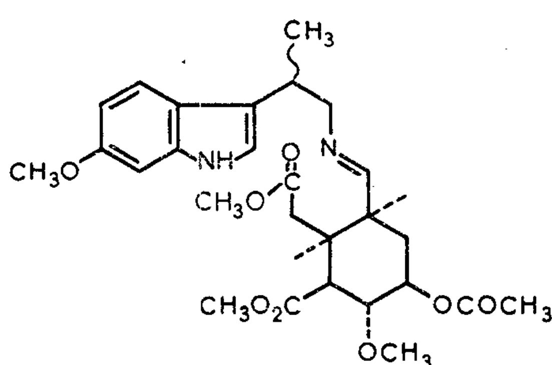
I



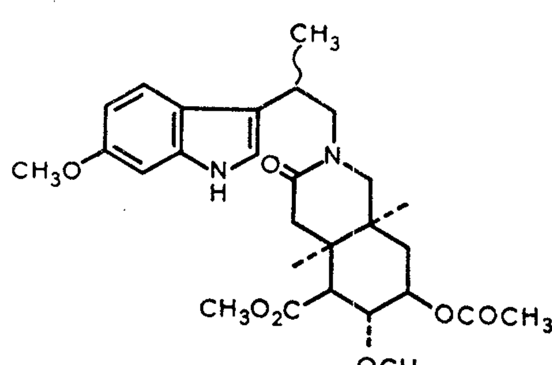
II



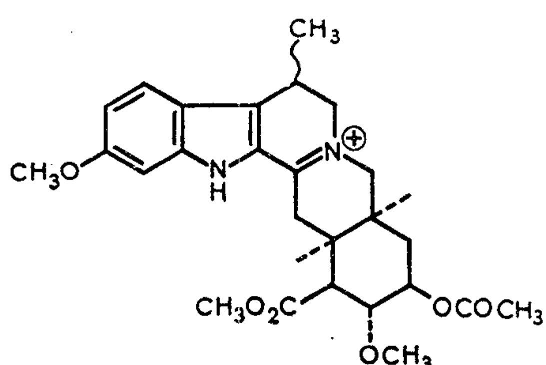
III



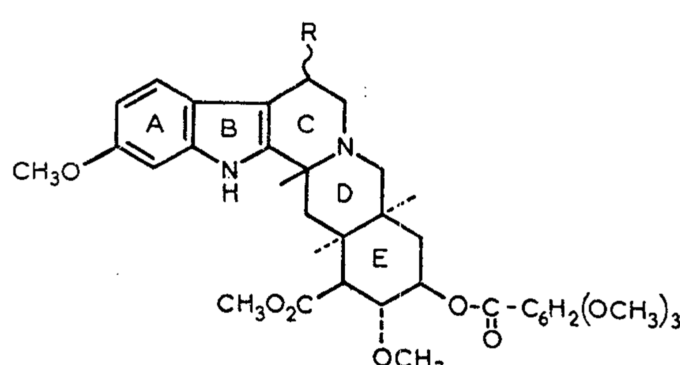
IV



V



VI



VII

Le traitement alcalin fournit les bases libres.

2. L'accès aux 6-alcoyl réserpines est réalisé par condensation des amines ci-dessus sur le 1 β-carboxyméthyl 2 β-méthoxycarbonyl 3 α-méthoxy 4 β-acétoxy 6 β-formyl cyclohexane dextrogyre, F 160°, $[\alpha]_D + 42°$ ($c = 1$ %, pyridine), dont nous avons précédemment décrit la préparation [1].

Ainsi, la β-méthyl 6-méthoxy tryptamine (III, $R = CH_3$) conduit à une imine (IV). Après réduction par le borohydrure de potassium et cyclisation accompagnée de saponification partielle, on réacétyle pour obtenir le lactame V. A ce stade, on isole en acétate d'éthyle l'isomère méthylé le moins soluble, F 208°, $[\alpha]_D + 31°$ ($c = 0,25$ %, pyridine), dont on ferme le cycle C par chauffage en oxychlorure de phosphore (VI). La réduction par le zinc en acide perchlorique puis l'estérification par le chlorure de 3.4.5-triméthoxy benzoyle conduisent finalement à une 6ξ-méthyl réserpine (VII, $R = CH_3$), F 223°, $[\alpha]_D - 85°$ ($c = 0,25$ %, chloroforme).

Analyse : $C_{34}H_{42}O_9N_2 = 622,7$, calculé %, C 65,6; H 6,8; O 23,1; H 4,5; trouvé %, C 65,4; H 6,8; O 22,8; H 4,4.

A partir de la β-éthyl 6-méthoxy tryptamine (III, $R = C_2H_5$), on obtient un analogue éthylé du composé V qu'on chromatographie en benzène sur alumine. Après isolement de l'isomère élué par le mélange chlorure de méthylène, acétate d'éthyle, on parvient à une 6 ξ-éthyl réserpine (VII, $R = C_2H_5$), F 130°-$[\alpha]_D - 82°$ ($c = 0,5$ %, chloroforme).

Analyse : $C_{35}H_{44}O_9N_2 = 636,7$, calculé %, C 66,0; H 7,0; N 4,4; trouvé %, C 65,9; H 7,0; N 4,3.

Les tests biologiques montrent que la 6-méthyl réserpine est environ deux fois plus active que la réserpine. L'action de la 6-éthyl réserpine persiste trois fois plus longtemps que celle de la réserpine. Le détail de ces essais sera publié séparément.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) L. Velluz, G. Muller, R. Joly, G. Nomine, J. Mathieu, A. Allais, J. Warnant, J. Valls, R. Bucourt et J. Jolly, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 673.

(2) L. Velluz, M. Peterfalvi et R. Jequier, *Comptes rendus*, 247, 1958 (à paraître).

(3) D. G. Harvey et W. Robson, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 97.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hydrolyse alcaline du méthyl α.D-glucoside-4 : 6 phosphate*. Note (*) de Mme **Patricia Szabó** et M. **Ladislas Szabó**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Lors de l'hydrolyse alcaline de l'acide pantothénique-2′ : 4′ phosphate, Baddiley et Thain (1) ont observé la formation exclusive de l'acide pantothénique-4′ phosphate. D'autre part, Moffatt et Khorana (2) ont constaté que l'hydrolyse alcaline du 1 : 2-isopropylidène D-xylofuranose-3 : 5 phosphate donne un mélange d'isopropylidène D-xylofuranose phosphates dont ils ont isolé, après hydrolyse acide, 45 % de D-xylose-5 phosphate et seulement 18 % de D-xylose-3 phosphate. Dans les deux cas, l'hydrolyse porte sur un phosphate cyclique, l'acide phosphorique estérifiant simultanément un hydroxyl alcoolique primaire et un hydroxyl alcoolique secondaire, le cycle ainsi formé comptant six membres. Dans les deux cas, le cycle s'ouvre donnant préférentiellement celui des produits d'hydrolyse dans lequel le phosphate est attaché à l'alcool primaire.

Par analogie avec les exemples cités nous avons pensé que l'hydrolyse alcaline du méthyl α.D-glucoside-4 : 6 phosphate donnerait préférentiellement le méthyl α.D-glucoside-6 phosphate, substance qui doit réduire deux équivalents d'acide periodique.

L'hydrolyse du méthyl α.D-glucoside-4 : 6 phosphate (3) avec de la baryte 0,3 normale à 100° pendant 4 h a fourni une substance dont l'analyse élémentaire correspondait à un méthyl hexoside monophosphate

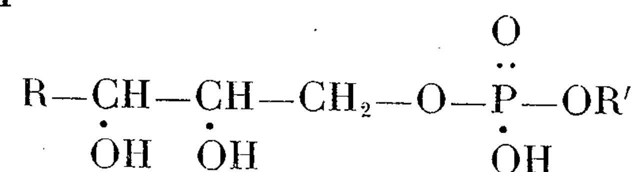
($C_7H_{13}O_9$ PBa 3 H_2O, calculé %, C 18,14; H 3,67; Ba 28,59; trouvé %, C 17,94; H 4,22; Ba 29,63), mais la consommation de periodate n'étant que très légèrement supérieure à un équivalent, la substance ne pouvait être le méthyl α. D-glucoside-6 phosphate.

Il est connu que les diesters de l'acide phosphorique peuvent subir une transestérification en milieu alcalin : ainsi le glycérol-1 (méthyl-phosphate) fournit par hydrolyse alcaline un mélange d'acides α- et β-glycérophosphoriques (4) dont l'intermédiaire commun est un phosphate cyclique : le glycérol-1 : 2 phosphate.

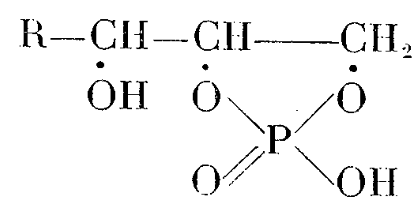
Si une réaction analogue avait eu lieu, le produit de l'hydrolyse du méthyl α. D-glucoside-4 : 6 phosphate devait être un mélange contenant plusieurs ou tous les phosphates isomères du méthyl α. D-glucoside. Par conséquent, nous avons synthétisé les méthyl α. D-glucoside-2, -3, -4 et -6 phosphates (5). Une méthode de séparation fondée sur les propriétés des complexes que forment ces phosphates avec le borate en milieu alcalin (5) a permis d'analyser le produit de l'hydrolyse alcaline du méthyl α. D-glucoside-4 : 6 phosphate sur une colonne de résine échangeuse d'ions (Dowex 1×2, 200-400 mesh). Il a été établi que le produit d'hydrolyse consiste en cinq parties de méthyl α. D-glucoside-4 phosphate et une partie de méthyl α. D-glucoside-6 phosphate. De même, l'hydrolyse alcaline du méthyl β. D-galactoside-4 : 6 phosphate (5) donne un mélange de cinq parties de méthyl β. D-galactoside-4 phosphate et une partie de méthyl β. D-galactoside-6 phosphate.

Les 2 et 3 phosphates des méthylhexosides étant absents du mélange réactionnel, on est en droit de conclure qu'une transestérification intramoléculaire n'a pas lieu pendant l'hydrolyse. Des expériences sont en cours pour déterminer les raisons de cette hydrolyse « anormale » des phosphates de sucres.

Cette hydrolyse « anormale » aura cependant comme conséquence que dans un produit du type



l'hydrolyse alcaline donnera d'abord le phosphate cyclique :



et ensuite un mélange de mono-esters de l'acide phosphorique, mélange dans lequel la substance dont la quantité est prédominante portera le résidu

phosphorique dans une position qui, dans la molécule originale, n'était pas estérifiée par l'acide phosphorique.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) J. BADDILEY et E. M. THAIN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3421.

(2) J. G. MOFFATT et H. G. KHORANA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1194.

(3) J. BADDILEY, J. G. BUCHANAN et L. SZABÓ, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3826.

(4) O. BAILLY et T. GAUMÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 354.

(5) P. SZABÓ et L. SZABÓ (sous presse).

(*Département de Biochimie et Physiologie cellulaires, Laboratoire de Chimie Organique, 16 bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

GÉOLOGIE. — *Proposition d'une règle de répartition zonale des concentrations d'uranium par rapport aux plutons.* Note (*) de MM. **PIERRE ROUTHIER** et **JEAN-PIERRE GAUTSCH**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans le Plateau Central français les concentrations d'uranium, indices ou gisements, s'associent très souvent à des granites à deux micas, qualifiés de granulites. Les modalités géométriques de cette association ne peuvent être pleinement comprises que dans le cadre d'une cartographie structurale à une échelle suffisamment petite : 1/20 000e ou même 1/50 000e. Une étude de ce genre, menée en Corrèze, et comparée à ce qu'on connaît dans le Nord-Limousin, conduit à proposer une règle de répartition zonale des concentrations d'uranium.

Structure plissée des granites et gneiss de Corrèze. — Dans le quadrilatère Bugeat-Egletons-Saint-Angel-Meymac, l'un de nous (P. R.) a pu, avec Mlle M. J. Pavillon, mettre en évidence des ellipses granulitiques, orientées Nord-Ouest-Sud-Est, ceinturées par un « complexe hétérogène » (de Launay). Immédiatement autour des granulites viennent des roches porphyroïdes, bien orientées lorsque les contacts sont quasi-verticaux, peu orientées et à porphyroblastes sporadiques et mal formés lorsque les contacts sont peu inclinés. Il est clair que les diffusions et la cristallogenèse (feldspathique) ont été influencées par les structures locales, dans ce complexe où granitisation et « gneissification » sont des phénomènes liés et syncinématiques.

En s'éloignant des bordures on atteint, par des gneiss de plus en plus fins, d'étroites pincées de micaschistes. Les ellipses granulitiques dessinent donc des anticlinaux, ou mieux des anticlinoria — avec alignements d'enclaves (roof-pendants) — et représentent ainsi les parties *les plus profondes* de l'ensemble cristallin. Les pincées micaschisteuses tracent les axes synclinaux.

Le granite porphyroïde de Meymac — en continuité certaine avec celui d'Egletons — n'est pas orienté. La tourmaline s'y développe de manière profuse dans une infinité de joints. Il passe par transitions ménagées, d'un côté aux granulites, de l'autre aux porphyroïdes orientés.

Le contexte structural indique qu'il représente sans doute la partie haute d'un appareil granitique à toit plat mis en place dans une zone peu comprimée, où a fui le bore (de la tourmaline). En même temps se formait le gisement de bismuth de Meymac (Bi, Sn, W, Mo).

Plusieurs alignements, orientés Sud-Ouest-Nord-Est, de granulites à grain fin apparaissent, soit dans le « complexe hétérogène » (région de Pérols-sur-Vézère), soit dans le granite de Meymac. Il s'agit de phénomènes tardifs par rapport à la granitisation profonde et s'élevant au-dessus d'elle.

Les veines et amas pegmatitiques apparaissent de préférence sur la marge des granulites, dans les porphyroïdes et le complexe hétérogène : phénomène régional se développant en auréole à la périphérie des granulites. Il y a donc une *zone des pegmatites* parfaitement conforme à la zonalité métallogénique péri-plutonique, telle qu'elle a été exprimée par A. E. Fersman.

Comparaison avec le Nord-Limousin. — Bien des comparaisons pourraient être esquissées entre la Corrèze et le Nord-Limousin. Nous nous limiterons au style structural. La structure plissée du Nord-Limousin, dans la partie septentrionale du permis du Commissariat à l'Énergie Atomique, a été démontrée par l'un de nous (J. P. G.) ([1]). Au Nord de la Gartempe plusieurs alignements de mylonites granitiques, presque toujours accompagnées de bandes de micaschistes, représentent des invaginations synclinales aiguës de la couverture cristallophyllienne, accompagnées dans les granulites d'un style plus cassant.

On voit que les granulites du Nord-Limousin, loin de représenter une unique et vaste coupole, se présentent, à la manière de celles de Corrèze, en un ensemble accidenté de replis à bordures écrasées. Dans le développement embryogénique la fracturation représente le stade ultime du plissement, alors que les granulites ont achevé leur cristallisation. Si les bordures bien nettes de porphyroïdes orientés semblent rares ici, Gautsch en a cependant signalé quelques exemples; des porphyroïdes apparaissent d'ailleurs dans les niveaux supérieurs de la grande mine du Brugeaud. Les traces de ces bordures mériteraient d'être maintenant recherchées plus systématiquement.

Répartition des concentrations d'uranium. — Inscrites dans ce contexte structural les concentrations d'uranium prennent une signification bien particulière. En Corrèze, celles de Saint-Augustin, de Darnets et d'Egletons se placent dans des aires de porphyroïdes, celle de Freyte dans les

granulites près de leur bordure, c'est-à-dire toutes *en position marginale* (ou sommitale) par rapport aux granulites profondes.

Dans le Nord-Limousin, au Nord de la Gartempe, les minéralisations de Varnac et Fromental, du gisement du Brugeaud, en relation proche avec des alignements micaschisteux et mylonitiques, se disposent *sur la marge des ondulations du toit des granulites.* Dans la partie méridionale du district minier, au Sud de Razès, on pourrait peut-être retrouver les traces d'anciennes pincées synclinales : porphyroïdes plus ou moins écrasés alignements d'enclaves micaschisteuses ou gneissiques, et leur donner une représentation graphique.

Toute hypothèse devrait, non seulement harmoniser les faits connus, mais aussi expliquer certaines absences (*cf.* une idée de J. Lombard). A cet égard il est très intéressant de constater que, sur le périmètre limousin existe un « hiatus » de minéralisation entre Razès au Sud et Bessines au Nord. Une explication de ce hiatus semble pouvoir être trouvée dans l'analyse structurale à une autre échelle. Plus à l'Est les granulites se prolongent dans la digitation de Saint-Goussaud, voussure surgissant de dessous les micaschistes. Si l'on prolonge l'axe, Sud-Est-Nord-Ouest, de cette voussure, il vient passer entre Razès et Bessines. Entre ces deux localités les granulites auraient été nécessairement plus profondément érodées, au-dessous des replis synclinaux éventuels et en tout cas de la limite inférieure de la zone de l'uranium.

Il semble bien que la répartition de l'uranium en Vendée soit en accord avec notre proposition.

Dans d'autres régions l'analyse paraît plus difficile d'après les documents existants, mais elle mériterait d'être poussée. Et il ne semble pas *a priori* impossible de pouvoir un jour préciser les variations d'extension de la zone de l'uranium (*cf.* les « gradients géochimiques » de Fersman), extension qu'il ne faut pas confondre avec la hauteur verticale des minéralisations.

Conclusion. — Zone des pegmatites, zone aurifère [2], probable zone de l'uranium, marginale par rapport aux plutons, sont autant de manifestations d'une zonalité péri-plutonique qui nous paraît trop souvent décriée.

Notre objet, en avançant cette proposition, n'est que de montrer comment l'analyse structurale des complexes cristallins et cristallophylliens peut se révéler « payante » en orientant la recherche minière et en la dégageant d'une systématisation trop absolue.

Soulignons que notre zone de l'uranium ne méconnaît nullement l'importance d'autres « guides » : structures — qui s'y superposent souvent d'une façon nécessaire — champs de minette ou autres roches riches en fer. C'est par un jeu nuancé de ces divers guides qu'on pourra prétendre améliorer la compréhension scientifique des concentrations d'uranium

et, par voie de conséquence, en rendre la recherche plus efficace et moins coûteuse.

(*) Séance du 27 octobre 1958.

(1) J. P. Gautsch, *Étude géologique du district uranifère limousin au Nord de la Gartempe*, *Dipl. Ét. Supérieures*, Fac. Sc., Paris, 1958 (inédit).

(2) A. Laporte, *Études inédites sur les gîtes d'or du Massif Central français* (thèse en préparation).

Diverses études détaillées de gisements sont actuellement publiées, en particulier l'excellent Mémoire de : J. A. et Mme J. A. Sarcia, *Sc. de la Terre*, 4, nos 3-4, 1956.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *L'analyse pollinique montre que le remaniement du Crétacé, au pied du Sillon-de-Bretagne, date de l'Éocène inférieur.* Note de Mlle **Suzanne Durand**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les témoins d'une flore tertiaire dans les formation détritiques du Sud de Savenay (L. A.), montrent qu'après la sédimentation arénacée cénomanienne, une importante remise en mouvement des sables et arènes a été déterminée, dès le début de l'Éocène, par la reprise de l'érosion. Cette découverte oblige à revoir la série de dépôts rapportés aux « alluvions anciennes » sur les feuilles de Saint-Nazaire et de Nantes.

En 1921, Ch. Barrois (1) signalait au Brossay, 1200 m Sud-Sud-Est de Savenay, la présence de *Gryphæa columba*, var. *minor* dans « des sables grossiers, à stratification entrecroisée, avec minces lits graveleux et veines d'argile à débris végétaux » considérés comme représentant la plus ancienne formation du Quaternaire régional (« alluvions anciennes », feuille de Saint-Nazaire). Les fossiles silicifiés indiquent « que la mer cénomanienne s'est avancée jusqu'au pied du Sillon-de-Bretagne ». A propos du nouveau jeu de la grande faille du Sillon à la fin du Miocène, Barrois en 1931 (2) insiste (p. 153) sur l'importance de la découverte des fossiles cénomaniens « descendus dans la fosse ouverte par la lèvre affaissée, où ils gisent, remaniés sur place à l'époque quaternaire ».

Ferronnière (3) raccorde le « niveau de 35 m » de la région de Savenay à celui de la feuille de Nantes, mais pour M. G. Denizot (4) : « une grande partie des alluvions de 35 m de la feuille de Nantes peut revenir au Pliocène vrai ».

Dans les sablières ouvertes au Sud de Savenay, Bézier (5) avait reconnu, vers 4 m de profondeur, les sables à concrétions siliceuses dites « têtes-de-chat » (Lutétien supérieur de la carte, figuré immédiatement à l'Est de la gare et à 6 km au Nord-Ouest). Au-dessus, dans les « alluvions anciennes », il distinguait : à la base, les sables et argiles contenant les fossiles crétacés silicifiés et remaniés, couverts d'orbicules; au sommet, une couche formée

de cailloux quartzeux plus ou moins roulés » qu'il convient de rapporter à une époque plus récente et à une cause toute différente de celles qui ont motivé les amas de sables et d'argiles ». Ferronnière [6] rapportait le niveau supérieur à la « terrasse de 15 m » ravinant les formations de la « terrasse de 35 m ».

En étudiant la carrière ouverte au Nord du village de l'Auge (1200 m Sud-Est de la gare de Savenay), j'ai reconnu : 1° la couche supérieure pouvant atteindre 1,70 m. Les galets sont emballés dans un sable feldspathique, peu usé; la présence de grains ronds mats témoigne de la reprise de dépôts éolisés. Cette couche peut être pliocène ? ou correspondre au remaniement d'une coulée de solifluxion (terrasse ancienne ?); 2° la formation contenant les débris de fossiles crétacés (orbicules). Elle est visible sur 2 ou 3 m est constituée de sables plus ou moins grossiers, à stratification souvent entrecroisée, passant localement à des sables fins « chamois » ou à des zones argileuses. Dans celles-ci on observe des alternances de petites couches jaunes et grises, plus ou moins foncées, avec minces intercalations sableuses. Cet ensemble rappelle exactement les dépôts qui sont, à Noirmoutier, associés aux grès à Sabals [7]; 3° dans le fond de la carrière on trouve de nombreuses « têtes-de-chat », qui ont la constitution des grès ou des quartzites éocènes.

Les argiles les plus sombres, à condition de ne pas prélever les échantillons en surface, sont riches en grains de pollen. Ils ont été déterminés par comparaison avec ceux étudiés dans les lignites allemands [8]. *Tricolpopollenites liblarensis* (Th.) Th. et Pf., subsp. *fallax* (R. Pot.) Th. et Pf. est la forme la plus fréquente, son abondance est caractéristique du Tertiaire le plus ancien; elle est associée à *Tricolpopoll. liblarensis* (Th.) Th. et Pf. et *Tricolpopoll. parmularius* (R. Pot.) Th. et Pf. toujours abondants dans le Tertiaire ancien. *Monocolpopoll. zievelensis* Pf., qui jusqu'à présent n'est connu en Allemagne que dans le Paléocène, est une espèce fréquente, à côté d'une autre, plus rare : *Monocolpopoll. tranquillus* (R. Pot.) Th. et Pf. (plus ancienne que l'Oligocène inférieur, fréquente au Lutétien). Autres espèces : *Extratriporopoll. terminalis* Pf. et Th., *Triatriopoll. excelsus* (R. Pot.) Th. et Pf., subsp. *typicus* Pf. ne dépassant pas le Lutétien; *Triatriopoll. excelsus*, subsp. *turgidus* Pf. ne dépassant pas l'Oligocène inférieur, ainsi que *Triporopoll. robustus* Pf., surtout fréquent dans le Lutétien; *Tetracolporopoll. manifestus* (R. Pot.) Th. et Pf. caractéristique du Tertiaire ancien et moyen. Enfin : *Tricolpopoll. microhenrici* (R. Pot.) Th. et Pf., *Triatriopoll. coryphæus*, subsp. *microcoryphæus* (R. Pot.) Th. et Pf. se retrouvant jusqu'au Pliocène. Les Conifères ne sont représentés que par de très rares formes de *Pityosporites microalatus* (R. Pot.) Th. et Pf., tandis que les pollens rapportés aux Taxodiacées : *Inaperturopoll. dubius* (R. Pot. et Ven.) Th. et Pf. sont abondants.

Presque toutes ces formes sont présentes dans le Paléocène d'Allemagne et pour la plupart ne dépassent pas le Lutétien. La rareté des *Extratriporopollenites* conduit à placer les argiles de Savenay dans l'Yprésien ou à la base du Lutétien, plutôt que dans l'Éocène plus ancien, malgré la présence de *M. zievelensis*. Ce niveau paraît en effet un peu plus récent que les sapropels de Noirmoutier ([7]); son faciès en est différent : il faut noter l'absence de spores et la prédominance des petites formes d'anémophiles; il est probable que l'association végétale devait être assez éloignée du point de sédimentation des argiles.

Ainsi datés du Lutétien inférieur, les sables remaniant le Crétacé au pied du Sillon-de-Bretagne sont les homologues des sables à orbicules du Sud de la Loire (Noirmoutier, environs de Pornic, Arthon, La Péranche au Nord-Ouest de Légé). Les conclusions de Barrois (*loc. cit.*) sur l'extension du Cénomanien au Nord de la Vendée sont confirmées : le remaniement ne semble pas avoir été le fait d'un transport lointain, car la densité des résidus silicifiés est la même qu'au voisinage des gisements crétacés vendéens. Le fait nouveau, mis en évidence par la découverte des pollens de Savenay, est la grande extension des sédiments arénacés éocènes. L'étude sédimentologique conduit à les considérer comme des formations littorales. Après la mise en mouvement, au Cénomanien, des arènes formées par altération du socle ancien exondé depuis la fin du Primaire, le début de l'Éocène marque, ainsi que l'indiquait M. Y. Milon ([9]), une seconde période de sédimentation sableuse importante, avec reprise du Cénomanien mêlé aux arènes neuves. Dans ce matériel, se sont consolidés les grès de Noirmoutier, de La Péranche et les concrétions siliceuses de Savenay.

L'étude en cours de l'ensemble des formations détritiques de la région doit permettre de résoudre, à présent, les questions que pose la Paléogéographie : l'extension du Lutétien sableux a-t-elle été arrêtée par une falaise formée par le Sillon-de-Bretagne ou, ayant dépassé cette limite, les sables ont-ils été plus ou moins érodés sur le compartiment soulevé pour n'être conservés que dans la zone affaissée ? Quelles ont été les relations, avant les phénomènes tectoniques, entre le domaine où se déposaient les sables à orbicules et l'aire de subsidence où s'accumulaient les calcaires de Campbon ? Les grès à végétaux signalés par Ferronnière ([10]) sur le bord Nord du Sillon-de-Bretagne, sont une donnée importante de ce problème.

([1]) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 25, n° 143, p. 47-48.

([2]) *Ann. Soc. géol. Nord*, 55, p. 147-156.

([3]) Légende feuille de Nantes au 180 000e.

([4]) *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1935, fasc. 13, p. 205-206.

([5]) *Bull. Soc. géol. et min. de Bretagne*, 3, fasc. 1, p. 91-113.

([6]) *Bull. Soc. Sc. Nat. de l'Ouest*, 3e série, 3, p. 169-173.

(7) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2629.
(8) *Paleontographica*, Bd 94, Abt. B, 1953.
(9) *C. R. som. Soc. géol. et min. de Bretagne*, 2e année, no 2, p. 23-26.
(10) *Bull. Soc. géol. et min. de Bretagne*, 2, fasc. 3, p. 395-397.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences de Rennes.*)

GÉOLOGIE. — *Esquisse structurale du bassin hercynien du Tagant (Mauritanie).* Note de M. **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude géologique du Tagant permet de mettre en évidence : 1° l'action de mouvements antérieurs au Dévonien (calédoniens?); 2° l'existence de deux ordres de plissements post-dévoniens (hercyniens), l'un déterminant des structures amples et l'autre des plissottements juxtaposés aux plis de fond.

A l'Est de la Mauritanie, un massif gréseux primaire, le plateau du Tagant, s'étend sur 50 000 km².

La série stratigraphique du Tagant comporte une succession de formations (1), qu'on peut grouper de haut en bas, comme ci-dessous :

d. groupe de grès variés, parfois fossilifères;

c. groupe de schistes et de grès argileux, parfois fossilifères;

b. groupe de grès massifs;

a. groupe de schistes, grès tendres et dolomies.

Toute cette série, concordante et datée par une formation du groupe *c*, argilites à Graptolites du Gothlandien (Wenlockien), est très comparable à celle établie par Th. Monod pour l'Adrar Mauritanien (2), d'après laquelle je donnerai les corrélations :

Groupe *d*................	Dévonien	D
» *c*................	Gothlandien	G
» *b*................	Ordovicien	O
» *a*................	Cambrien	C.14 à C.19

Mouvements anté-dévoniens. — Dans l'Ouest du Tagant, la série est légèrement différente. Immédiatement au-dessus du groupe *b* se trouvent des formations de grès variés azoïques, analogues à ceux du groupe *d*, mais avec, fréquemment, un conglomérat à la base, et, toujours, à la partie inférieure, des grès grossiers à débris de schistes rubéfiés. De plus, au-dessus des grès azoïques, affleurent des grès et des schistes fossilifères dévoniens. Ces faits, joints à l'absence du groupe schisteux *c*, suggèrent une lacune avec érosion des dépôts argileux de ce groupe. Dans les formations gothlando-dévoniennes du centre du Tagant, on retrouve des faciès analogues, mais très localisés.

Tout l'Ouest du Tagant a été assez fortement plissé postérieurement,

et on n'a pu mettre encore aucune discordance angulaire antédévonienne en évidence. Cependant, on peut affirmer l'existence de mouvements « calédoniens », très locaux au centre, mais bien marqués dans l'Ouest du Tagant par une émersion et une lacune totale ou partielle du Gothlandien.

MOUVEMENTS POST-DÉVONIENS. — 1. *Mouvements de premier ordre.* — Le Tagant constitue le flanc sud-ouest du Bassin hercynien de Taoudenni, grand synclinorium d'axe WSW-ENE. La série du Tagant, monoclinale, pend en moyenne de 5° vers le Nord-Nord-Ouest, découpée par l'érosion en surfaces structurales étagées reliées par des cuestas. C'est le seul aspect de sa structure qui avait été mis en évidence ([3]), mais elle est compliquée par d'autres plissements du même style.

Il existe des plis transversaux très amples, approximativement perpendiculaires au plissement principal, qui partagent le Tagant en structures méridiennes à grand rayon de courbure. On a ainsi de l'Ouest à l'Est : le synclinorium de Ksar el Barka, l'anticlinorium de l'Adafer et le synclinorium d'Aratane. Ces axes transversaux peuvent être reconnus au-delà des limites du Tagant, surtout vers le Sud.

Aux zones synclinales correspondent les témoins d'affleurement des formations supérieures (Ordovicien supérieur et Gothlando-Dévonien).

2. *Mouvements de deuxième ordre.* — Dans le synclinorium de Ksar el Barka, on constate la superposition de plis nets à la structure « tassilienne » typique engendrée par les plissements de premier ordre. On a un faisceau de structures parallèles, de faible amplitude (quelques kilomètres de large), mais très longues, puisqu'on peut parfois les suivre sur plus de 100 km suivant leur axe. Ceux-ci sont grossièrement Nord-Sud, avec des courbures et des formes amygdaloïdes. Ils s'ennoient progressivement vers le Nord. L'intensité du plissement croît de l'Est, où les pendages passent progressivement du type tassilien (0 à 10°) au type plissé (20°), jusqu'à l'extrême Ouest, où la plupart des structures sont faillées et montrent des pendages subverticaux.

Ces structures sont encore compliquées par des plissements ternaires. Les uns, transversaux (à peu près Est-Ouest), provoquent des ensellements (abaissement ou surélévation d'axe) dans les structures, qui prennent alors l'aspect de chapelets de brachyanticlinaux ou de brachysynclinaux le long des axes. Les autres sont plutôt des microplissements longitudinaux développés dans les formations gothlando-dévoniennes du fait de leur plasticité.

Les cassures sont nombreuses, parfois courbées. Contrairement aux fractures développées dans le reste du Tagant, ce sont de véritables failles qui peuvent avoir un rejet atteignant 100 m.

Les unes sont longitudinales (axe des anticlinaux) et les autres obliques, avec un rejet horizontal.

La zone d'intersection de l'axe principal WSW-ENE et de ces plissements N-S est très faillée, démantelée et envahie par les dunes. Cependant certaines structures montrent vers le Nord des relais de plis et des courbures faisant jonction entre les deux directions de plis.

CONCLUSIONS. — On peut interpréter la structure actuelle du Tagant comme résultant de deux périodes tectoniques :

1° Des mouvements antédévoniens (calédoniens ?) ont introduit une dysharmonie dans la série du Tagant. De plus, certaines failles, qui ne sont probablement pas dues aux plissements, sont sans doute antérieures aux mouvements hercyniens, et se rapportent peut-être à cette période.

2° Des mouvements post-dévoniens (hercyniens) ont eu une double action :

— des plissements de premier ordre, « plis de fond », ont donné au Tagant une structure en bassin et une morphologie « tassilienne »;

— des plissements de deuxième ordre, « plis de couverture », ont doté l'Ouest du Tagant d'une structure plissée et d'une morphologie « jurassienne » de cluses, crêts et combes.

Le Tagant est un exemple de « région à plis hésitants » comparable au massif de l'Iraouène, décrit par J. Follot ([4]).

L'Adrar mauritanien ([2]) présente le même contraste entre sa partie Est, tabulaire, et sa partie Ouest plissée, mais le mécanisme y est beaucoup moins clair, et le contraste entre les structures E-W et N-S bien moins marqué.

([1]) J. DELPY, *Rapport Ann. Dir. Fed. Mines et Géol. A. O. F.*, 1957 (sous presse); *Rapport Ann. Serv. de Géol. et Prosp. Min. A. O. F.*, 1958 (sous presse).

([2]) TH. MONOD, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 15, 1952.

([3]) TH. MONOD, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 74.

([4]) J. FOLLOT, *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 1951, p. 208-210.

(*Service de Géologie et Prospection minière de Dakar, A. O. F.*)

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Caractères granulométriques des profils transversaux de quelques dunes d'Erg du Sahara Nord-occidental.* Note de M[lle] **MARIE-HENRIETTE ALIMEN**, MM. **MAURICE BURON** et **JEAN CHAVAILLON**, présentée par M. Pierre Pruvost.

R. Bagnold a montré, au Désert libyque, que les dunes désertiques possèdent trois étages que distinguent des différences de pente sur les versants et les caractères granulométriques de leurs sables ([1]). Nous avons également constaté, au Grand Erg Occidental, la possibilité de discerner

granulométriquement trois étages en certaines dunes ([2]). Dans le « socle », à pentes faibles, les sables ont une granulométrie voisine de celle des sables ruisselés du soubassement de l'Erg (sables à plusieurs maxima). En remontant les étages moyen, à pente plus forte, et supérieur, à pente très forte,

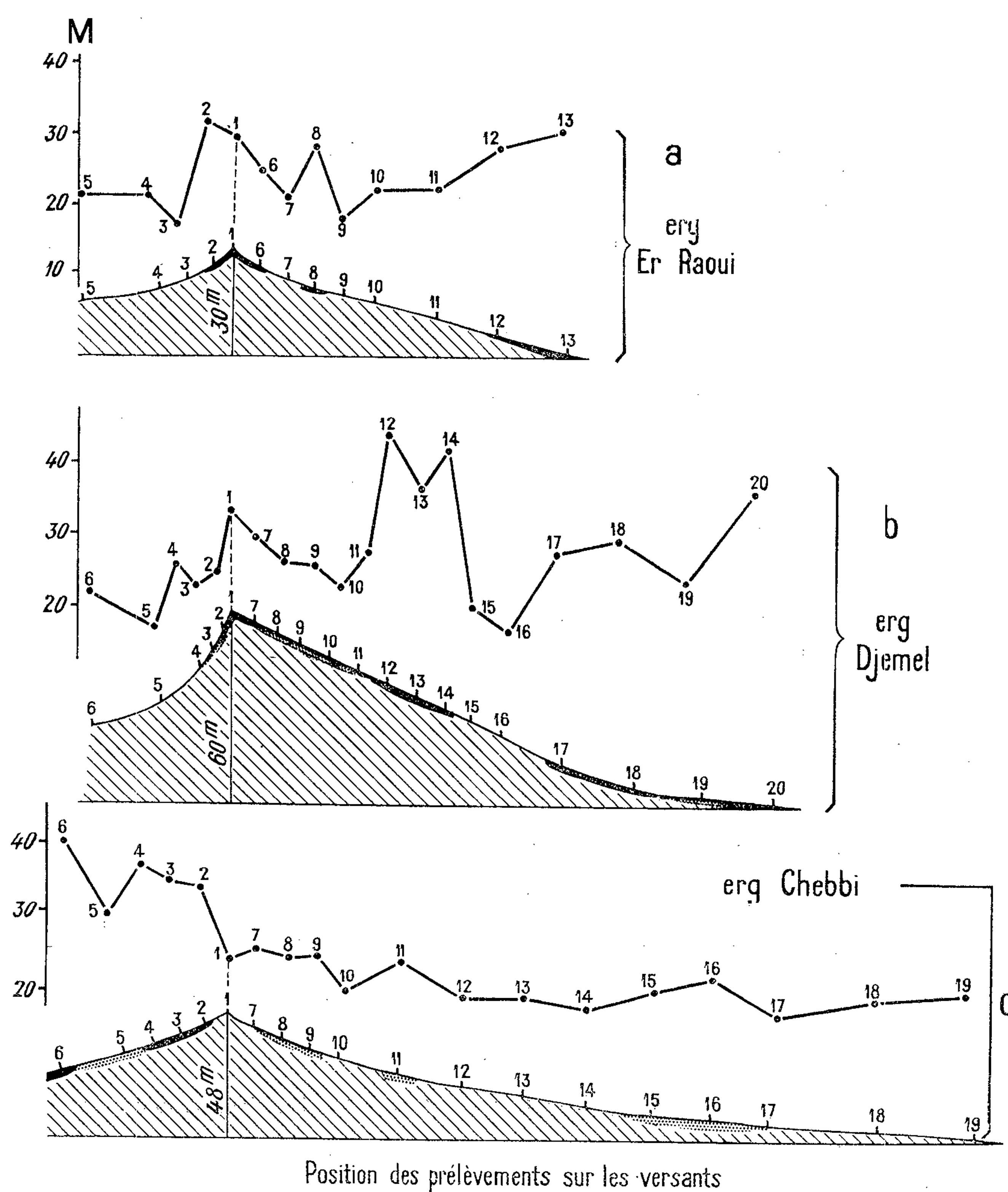


Fig. 1. — Profils dunaires transversaux. Variation de l'importance du maximum granulométrique principal, et répartition sur la dune, des sables très classés (en noir) ou assez bien classés (en grisé)

les sables deviennent de mieux en mieux classés (un maximum principal fortement prépondérant) et même remarquablement triés, identiques au sable pris en charge par le vent (sable soufflé, à maximum aigü) ([3]). Il est normal de penser que le socle contient des sables semblables aux sables originels, l'éolisation accroissant sa marque, par tri différentiel de la base vers le sommet, avec, d'ailleurs, son expression la plus parfaite au-delà du sommet, vers le haut du versant sous le vent. Cependant cette structure n'est pas constante au Grand Erg, l'un des « étages » pouvant manquer ([4]).

L'étude granulométrique de profils transversaux de dunes appartenant aux Ergs er Raoui, Djemel, Chebbi, situées au pourtour ou au sein des Monts d'Ougarta, nous a depuis révélé l'existence de structures plus complexes. Précisons que, tandis que les dunes antérieurement envisagées, non loin de Béni-Abbès, hautes d'une quarantaine de mètres, culminaient l'ensemble des portions avoisinantes du Grand Erg, celles dont il

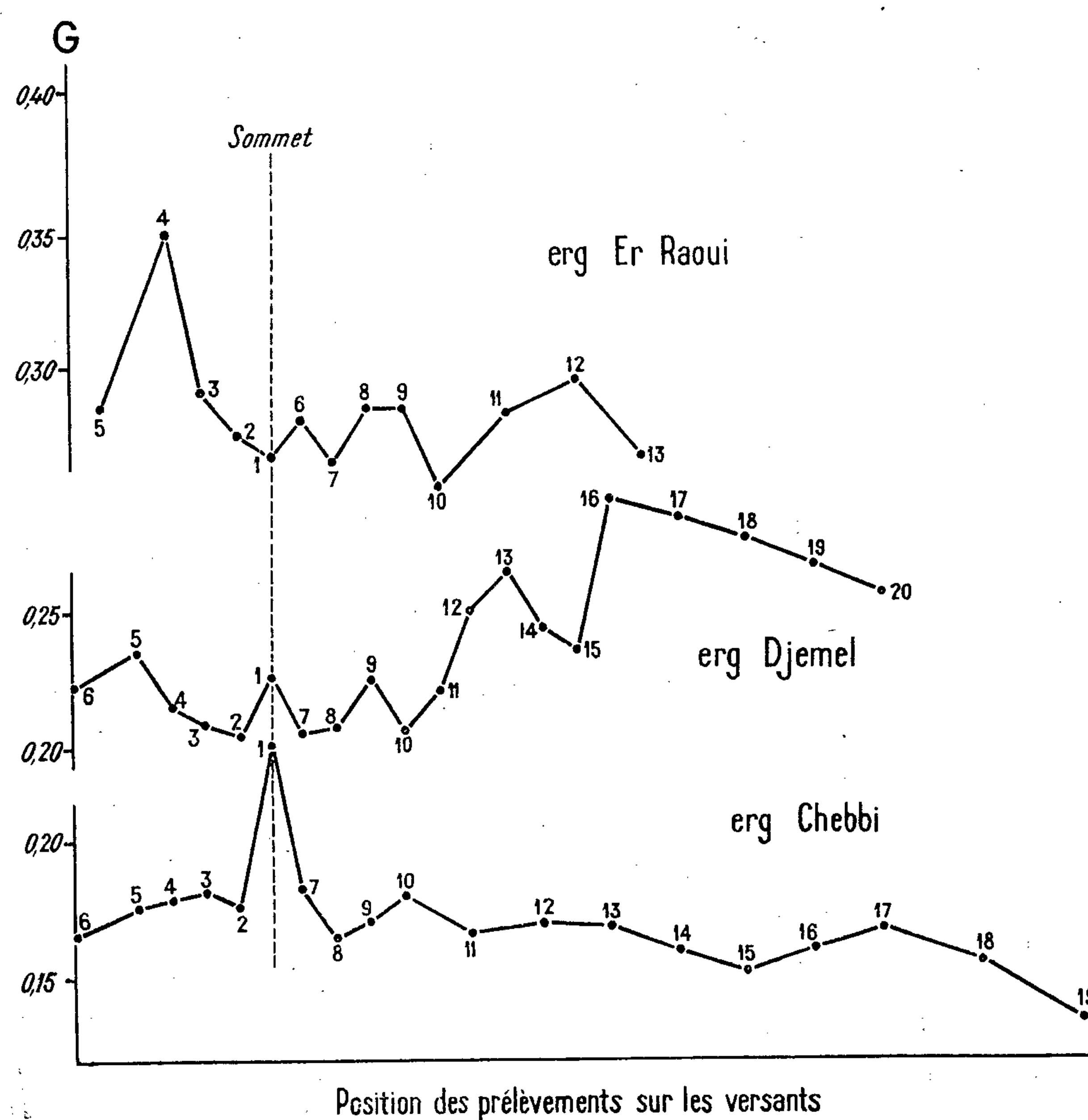


Fig. 2. — Variation de la grossièreté le long de profils dunaires transversaux.

est question ici, bien que de même hauteur relative, ou même plus hautes (30 à 60 m), sont accrochées au flanc d'une dune plus importante (oghourd) ou, du moins, dominées par des édifices dunaires proches.

A l'Erg er Raoui (*fig.* 1 *a*), comme à l'Erg Djemel (*fig.* 1 *b*), les deux versants, de part et d'autre du sommet, sont, d'après leur granulométrie, fortement éolisés, et l'on pourrait concevoir l'existence d'un étage supérieur. Mais en descendant le versant long, on trouve successivement un sable à plusieurs maxima, semblable aux sables de ruissellement originels (er Raoui), ou du moins peu modifié (Djemel), puis une zone à nouveau très triée, suivie d'une zone non remaniée; enfin les parties les plus basses sont occupées par des sables fortement classés. Au versant court, au-delà de la zone sommitale de sables très éolisés, on trouve jusqu'au bas des

formules granulométriques du type des sables ruisselés. A l'Erg Chebbi (*fig.* 1 *c*), les deux versants montrent aussi une succession de zones à sables très classés et de zones à sables du type originel, mais autrement distribuée : les parties les plus basses et le sommet notamment ont ici des sables mal triés.

En définitive, la notion des trois étages se montre irrecevable pour ces structures. Tout se passe comme si la masse fondamentale de ces dunes, jusqu'au sommet, conservait une granulométrie fortement apparentée à celle des sables ruisselés originels, connus d'ailleurs à leur voisinage, et comme si le remaniement éolien se localisait en « placages », sur des zones échelonnées le long des versants et différemment situées dans les divers édifices dunaires considérés, en rapport sans doute avec l'architecture d'ensemble de l'erg au voisinage.

Nous suggérons quelques conséquences de ces faits :

1° Les variations de la grossièreté et de l'indice d'hétérométrie le long des profils dunaires n'obéissent pas à des règles simples, ni à des règles constantes (*fig.* 2).

2° On ne peut fonder granulométriquement, au Sahara du moins, la distinction établie au Désert libyque par R. Bagnold, entre « rides » et « crêtes » d'une part, où les grains les plus gros sont au sommet, et « dunes », où les grains les plus fins seraient au sommet. Cette seconde proposition est ici inacceptable (*fig.* 2).

3° La localisation des sables à tri très poussé (analogues à des sables soufflés) en plusieurs zones étagées le long des flancs dunaires est un fait nouveau, qui incite à développer systématiquement l'étude des profils transversaux, dans le but d'éclairer les processus d'édification des dunes désertiques.

(1) R. BAGNOLD, *The physics of blown sands and desert dunes*, 1941, London, Methuen and Co, chap. 15.

(2) M.-H. ALIMEN et coll., *Service Carte géol. Algérie*, *Bull.* n° 15, 1957, p. 169.

(3) *Ibid.*, p. 155.

(4) *Ibid.*, p. 149-154 et 169.

(*Centre d'Études Sahariennes du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Interprétation d'un profil sismique de réfraction, à la station Charcot, en Terre Adélie.* Note de M. **ROLAND SCHLICH**, présentée par M. André Danjon.

L'étude d'un profil sismique de réfraction d'environ 1750 m de long montre une vitesse maximum de propagation des ondes longitudinales dans le névé de 3 800 m/s; la vitesse moyenne de propagation de ces ondes dans les premiers 140 m de névé est de 3138 m/s. La répartition des densités du névé en profondeur conduit à une détermination de l'accumulation moyenne à la station Charcot.

Le programme scientifique normal qui devait être réalisé à la station Charcot (coordonnées géographiques : 139°01′ E, 69° 22′5 S, altitude 2 380 m) dans le cadre de la participation française à l'Année Géophysique Internationale, comportait la réalisation éventuelle de tirs sismiques de réfraction. Ces expériences devaient avoir lieu en fin d'hivernage, avec un laboratoire S. I. E. G-33. Les difficultés de réalisation rencontrées limitèrent le programme; en deux jours, et à l'aide de 25 kg d'explosifs seulement, il a été possible de réaliser sept tirs de réfraction suivant un profil long de 1 733 m dans une direction NNE-SSW.

Le dépouillement des séismogrammes conduit aux résultats suivants : (x étant la distance des récepteurs au point d'explosion en mètres, t_p étant la durée de trajet des ondes longitudinales en millisecondes) :

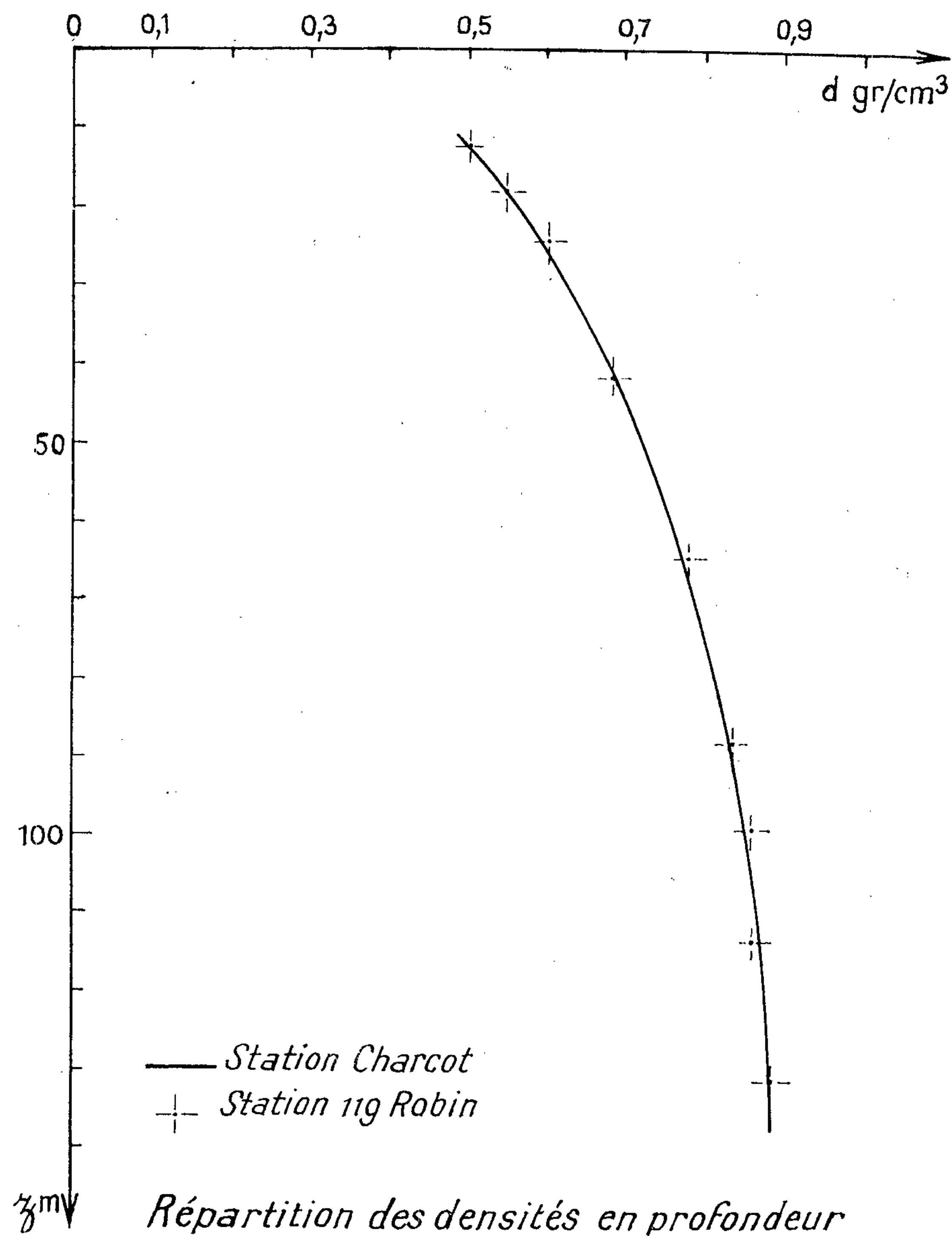
x.	t_p.	x.	t_p.	x.	t_p.	x.	t_p.
73......	43	496......	179	921......	292	1342......	404
105......	57	529......	188	954......	301	1374......	412
138......	70	561......	197	986......	310	1406......	421
171......	-	594......	206	1019......	319	1439......	430
203......	92	626......	214	1050......	326	1472......	438
236......	103	659......	223	1082......	335	1505......	447
269......	-	691......	232	1115......	344	1537......	-
301......	124	724......	241	1147......	352	1570......	464
334......	133	757......	250	1180......	361	1602......	472
367......	143	790......	258	1212......	370	1635......	-
399......	152	822......	267	1245......	378	1668......	489
431......	160	855......	276	1277......	386	1700......	498
464......	170	888......	284	1309......	394	1733......	506

L'étude de la dromochronique, tracée à l'aide de ces valeurs, montre que l'arrivée des ondes longitudinales à partir d'une distance d'environ 850 m du point d'explosion, obéit à une loi linéaire. La méthode des moindres carrés, appliquée au calcul de la vitesse atteinte, donne pour résultat 3 800 m/s $\pm$ 15 m/s. La longueur du profil est insuffisante pour que la vitesse limite des ondes longitudinales dans le milieu névé-glace soit atteinte.

Cette valeur est conforme aux résultats obtenus par Robin en Terre de Maud (1949-1952) ([1]). La température du névé à Charcot — au-delà des influences saisonnières — est de —38°; à la station 119 de Robin (615 km de la côte, altitude 2 714 m) pour une température de —40°, la vitesse maximum observée a été de 3 826 m/s $\pm$ 17 m/s pour un profil atteignant 1400 m de longueur, donc semblable.

La vitesse de propagation d'une onde sismique dans le milieu névé-glace croît d'une façon continue en fonction de la profondeur, jusqu'à passer par une valeur maximum V_m. Cette vitesse maximum est donnée

par la pente de la tangente à la dromochronique au point d'émergence de l'onde considérée. On obtient ainsi la vitesse maximum pour les différentes trajectoires. La profondeur z atteinte par un rayon sismique, émer-



Répartition des densités en profondeur

geant à une distance X_m du point d'explosion, sera donnée par la formule de Wiechert-Herglotz :

$$z = \frac{1}{\pi}\int_0^{X_m} \arg\operatorname{ch} \frac{V_m}{V_x}\, dx,$$

V_x étant la vitesse maximum atteinte par l'onde qui émerge à la distance x du point d'explosion. La valeur de z se détermine graphiquement par des intégrations successives. On détermine de la sorte une courbe donnant en fonction de la profondeur la vitesse de propagation des ondes longitudinales (z en mètres, V en m/s) :

z.	V.	z.	V.	z.	V.	z.	V.
10......	1 940	30......	2 640	50......	3 070	90.......	3 570
15......	2 140	35......	2 760	60......	3 235	100.......	3 640
20......	2 320	40......	2 875	70......	3 370	120.......	3 745
25......	2 490	45......	2 980	80......	3 485	140.......	3 802

La vitesse moyenne de propagation des ondes longitudinales pour la couche de névé comprise entre o et 140 m, obtenue par intégration graphique, est de 3 318 m/s ± 6 m/s.

Cette détermination servira au calcul de la profondeur des réflexions. Les corrections, dues au fait que les charges explosives sont en général placées dans des trous de forage, peuvent être calculées par les données ci-dessous :

Tranches de névé (m)...........	o à 6	o à 12	o à 18
Vitesses moyennes (m/s).........	1492	1703	1850

La courbe vitesse-profondeur, obtenue à la station Charcot, est absolument identique à celle déterminée par Robin à la station 119 ([1]). La formule expérimentale de Robin :

$$d = 2{,}21.10^{-4}(1 + 0{,}00061\,t)\,V + 0{,}059$$

(d étant la densité, V étant la vitesse de propagation des ondes longitudinales à la profondeur considérée, t la température du névé) permet le passage à des courbes densité-profondeur. Les températures moyennes aux deux stations étant analogues, les répartitions de densité en profondeur seront semblables. Si l'on admet que les précipitations sont d'un même type, on peut s'attendre d'après les lois de Sorge ([2]) à des accumulations annuelles identiques aux deux points considérés. Pour la station 119, la valeur en eau de l'accumulation est de 12 cm ([3]).

A la station Charcot, les observations de C. Lorius portant sur l'année 1957 donnent le résultat moyen de 10 cm.

([1]) *Norw-British-Swed Ant. Exp.*, *Scientific Results*, 5, 1949-1952.
([2]) H. Bader, *Sorge's law of densification of snow on high glacier.*
([3]) *Norw-British-Swed Ant. Exp.*, *Scientific Results*, 4, 1949-1952.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Performances de séismographes à forte amplification.* Note (*) de MM. **Raymond Mathey** et **Yves Rocard**, transmise par M. Francis Perrin.

Des séismographes à forte amplification ont été réalisés et mis en service. On donne des indications sur leurs conditions d'emploi et sur quelques-unes de leurs performances.

Ayant mis au point des séismographes verticaux et horizontaux de période facilement réglable et d'amplification 1 million, nous pensons devoir faire connaître un certain nombre de résultats obtenus avec ces appareils.

a. Le bruit de fond des stations. — Avec une période de 4 ou 5 s, nous retrouvons les microséismes habituels, mais avec une période de 1 s, nous constatons un fond résiduel de mouvement de la terre de 10 à 20.10^{-8} cm qui paraît assez irréductible. Le voisinage d'une ville, d'une usine crée une situation d'agitation insupportable. A 30 km de Paris, même aux moments les plus calmes de la nuit, il est impossible de monter l'amplification à plus de 200 000. Cette agitation humaine donne les périodes les plus gênantes au-dessus de 0,3 s, elle serait assez uniforme en amplitude en fonction de la fréquence, mais s'efface si la période devient plus grande que 0,5 s. Deux villes voisines groupant 20 000 habitants nous ont donné à 4 km une situation comparable à celle de Paris; grossièrement, il apparaît qu'une population W à la distance R du séismographe, lui fait enregistrer un bruit d'amplitude variant comme W/R^3. Dans les bonnes stations, isolées et notamment sur du granit, il reste alors un fond de microséisme « naturel ». Selon nos mesures, les amplitudes de ce fond croissent avec la période T, selon une loi T^n avec n variant de 3 à 5,4. Ceci se raccorde avec des observations publiées à des périodes plus grandes. Le régime des vents qui accompagne une dépression peut rendre l'amplitude de ces microséismes jusqu'à huit fois plus grande. Il n'est pas clair que ces microséismes à courte période soient reliés à des rencontres de houles, comme l'a très bien vu, il y a longtemps, Bernard pour des périodes plus longues. Cependant, ce ne sont pas des obstacles proches offerts au vent qui les causent, comme nous l'avons vérifié en agitant des arbres en résonance, et sans aucun effet.

Disposant de deux stations dans l'Orne à une quarantaine de kilomètres de distance, nous constatons que l'une, installée sur du granit, a des microséismes naturels en général doubles de l'autre qui n'est plus exactement sur le granit. Nous avons trouvé des sites aussi calmes en Haute-Savoie (20 km au Sud de Thonon). A l'Est de Pouilly-sur-Loire, nous trouvons une situation convenable, mais moins bonne. Dans les périodes les plus calmes, l'Orne nous donne 20.10^{-8} cm comme mouvement de la terre à 1 s de période, et c'est parmi ces amplitudes (de plusieurs millimètres sur l'enregistrement, lequel se déroule à 2,4 mm/s) qu'il faut chercher les signaux. Il n'y a certainement pas de concordance parfaite entre le niveau de microséisme de la Savoie et celui de l'Orne, un changement de rapport de 2 à 0,5 s'observe souvent entre ces niveaux suivant le temps.

b. Signaux d'explosions. — Les stations de l'Orne nous donnent couramment des explosions de charges dans des carrières identifiées à 75 km. Ces charges doivent être de l'ordre de 10 à 30 kg de dynamite.

Nous avons pu également enregistrer sur un fond de microséismes peu favorable, des signaux d'explosion de quelques tonnes à 800 km. Il est à

remarquer que nous obtenons à cette distance, seulement des ondes P_n à l'exclusion de tout autre signal et que ces enregistrements sont riches en fréquences élevées, de l'ordre de 7 cycles/s.

Les mêmes stations nous ont fourni des signaux de bombes nucléaires soviétiques, parmi la série de celles qui sont tirées au Nord du Cercle Arctique. Sur le fond de microséisme général, ces signaux se caractérisent aussi par des fréquences un peu plus aigëus, mais leur amplitude oblige à admettre un déficit considérable dans le rendement mécanique d'une bombe nucléaire couplée au sol.

La bombe souterraine du Nevada du 30 octobre nous a donné un fort signal à 8 550 km.

c. Séismes proches. — Nos installations sont complètement saturées par les grands tremblements de terre (Alaska, Iran, etc.). Elles fournissent en revanche des renseignements de qualité sur une quantité de petits séismes proches échappant aux appareils habituellement en service.

d. Sur un certain type de parasite électrique. — Dans la mise au point de ces séismographes, qui comportent une amplification électronique élevée, nous avons rencontré des difficultés dues à des variations du secteur électrique alimentant les amplificateurs. Ces variations ne sont toutefois pas des variations de tension à proprement parler, mais des glissements de la phase, qui peuvent se comprendre si des moteurs asynchrones démarrent ou sont freinés dans les environs. Il peut en résulter des battements de petite amplitude, mais précisément vers les périodes assez inhabituelles auxquelles l'appareillage doit être sensible. Il est apparu qu'un filtrage spécial très poussé des tensions d'alimentation redressées était de ce fait nécessaire.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

PÉDOLOGIE. — *Expériences concernant la migration du calcium dans le milieu naturel et la précipitation de* CO_3Ca. Note (*) de M. **Abraham Amiel**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En provoquant la mise en solution de carbonate de calcium par des fermentations et en étudiant la précipitation de l'ion calcium à partir de la solution on est amené à admettre que le gaz carbonique joue suivant le cas le rôle d'un agent dispersant ou d'un agent précipitant. Les résultats de cette expérience peuvent être étendus au milieu naturel.

L'étude des eaux de drainage des cases lysimétriques a montré que l'entraînement du calcium dans un sol dépendait beaucoup plus de la teneur en matière organique que de la présence de calcaire dans le milieu [1].

En effet, les eaux de percolation provenant d'une case remplie d'une terre contenant 10 % de carbonate de calcium, mais très pauvre en matière organique, contenaient beaucoup moins de calcium que celles provenant d'une autre case remplie d'une terre ne contenant pas de carbonate de calcium, quoique bien pourvue en ions calcium, mais riche en matière organique. D'autre part, des travaux récents montrent que les modalités de la précipitation de ce corps dans le milieu naturel sont liées à des réactions assez complexes ([2]).

Dans ce but, des entonnoirs en verre ont été partiellement remplis par du sable siliceux recouvert par une couche de sable calcaire ou dolomitique, mélangé ou non à des matières organiques fraîches (luzerne ou paille d'avoine). Une couche de terre fine de 0,50 cm d'épaisseur environ permettrait de réduire les échanges gazeux entre la zone calcaire et l'atmosphère. La douille de l'entonnoir plongeait dans un tube rempli de sable siliceux maintenu constamment humide, si bien que l'atmosphère à l'intérieur de l'entonnoir pouvait être considéré comme fermé. La partie inférieure du tube rempli de sable était obturée par de la gaze de manière que les solutions puissent s'écouler dans un récipient. L'expérience comprenait au total trois séries de quatre tubes comportant : carbonate de calcium pur avec ou sans terre, dolomite pulvérisée seule ou également en mélange. La série 1 recevait chaque jour une solution de glucose à 2 % et de 1 ‰ de peptones, les séries 2 et 3 de l'eau permutée, les fermentations étant assurées dans la série 2 par 1 % de poudre de luzerne mélangée au carbonate et la série 3 par la même proportion de paille d'avoine broyée. Le calcium a été dosé dans les solutions recueillies à la base des tubes, en fonction du temps et à la fin de l'expérience, d'une durée d'un mois environ, les ensembles « entonnoirs-tubes » ont été démontés et chaque couche étudiée séparément quant à sa teneur en carbonate.

On constate tout d'abord qu'il ne s'est produit que de faibles dépôts dans la première série de tubes, sauf sur la gaze du fond. La presque totalité des éléments entraînés, soit environ 2 g pour le calcaire et 1 g pour la dolomite, sont passés en solution. Au contraire, pour la série 2, où les phénomènes ont eu à peu près la même intensité, une fraction importante du carbonate correspondant suivant les conditions à la moitié ou au tiers de l'ensemble s'est déposée dans le sable des tubes immédiatement au-dessous de la douille de l'entonnoir par où arrivaient les solutions. Une quantité du même ordre de grandeur s'était déposée sur la gaze formant la base des tubes et le reste dans les récipients situés en dessous. Dans la série 3, les phénomènes de transport sont beaucoup moins marqués, ils portent sur 0,5 g de carbonate et le dépôt est beaucoup plus diffus. Toutefois, il est à noter qu'ils commencent à se manifester plus tôt que dans les autres tubes, c'est-à-dire à la base de l'entonnoir.

Notons, enfin, que des entonnoirs ayant subi le même remplissage, mais seulement arrosés par de l'eau permutée en l'absence de matières organiques n'ont présenté aucun mouvement de carbonate.

Cette expérience montre, comme on pouvait s'y attendre, que les matières organiques jouent un rôle déterminant dans le déplacement du calcium et que le CO_2 produit par les fermentations est un facteur important de ce phénomène. Toutefois, le mécanisme global paraît assez complexe. Il semble qu'on puisse attribuer le dépôt de carbonate de calcium à la sortie de la douille de l'entonnoir à une dissociation du bicarbonate suivant la réaction classique :



$$(CO_3H)_2Ca \rightarrow CO_3Ca + CO_2 + H_2O.$$

L'accumulation sur la gaze et dans la dernière couche de la colonne de sable peut être attribuée en partie aux phénomènes de dissociation des bicarbonates et en partie à l'évaporation. Mais on constate qu'il se produit également une précipitation de carbonate de calcium dans tous les récipients où ont été recueillis les percolats provenant des tubes renfermant des matières organiques : luzerne et paille d'avoine. Il ne s'agit pas d'un entraînement, car si l'on filtre ces liquides on voit se former, après quelques heures ou quelques jours, dans les filtrats des grains de carbonate de calcium qui ne passent pas au travers de ces mêmes filtres. Il semble qu'on soit alors en présence d'un deuxième type de précipitation correspondant à un autre mécanisme. En effet, dans un milieu contenant des sels de calcium, mais tamponné à un pH suffisant, la présence de CO_2 provoquera une précipitation du carbonate et non une solubilisation. D'ailleurs, si l'on ajoute de petites quantités de chlorure de calcium dans les filtrats on accroît la quantité de CO_3Ca précipité.

Ces expériences montrent donc que les processus de mise en solution et de précipitation sont beaucoup plus complexes qu'on ne l'imaginait et que le CO_2 peut, suivant les cas, jouer le rôle de solubilisant ou d'agent précipitant. Les modalités de ces phénomènes devront être, certes, précisées, mais il semble dès maintenant qu'il faille en tenir compte quand on interprète l'évolution des sols contenant du calcaire, en particulier la formation des pseudo-mycéliums.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) E. M. BASTISSE et S. HENIN, *An. Agr.*, n° 2, 1955, p. 203-232.

(2) Mlle C. LALOU, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 603.

(Laboratoire des Sols. C. N. R. A. Versailles).

PÉDOLOGIE. — *Mécanisme de l'enrichissement en matières organiques d'un sol de prairie.* Note (*) de M. **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'évolution du taux de carbone total est insuffisante pour rendre compte de l'enrichissement en matières organiques d'un sol de prairie. Il faut distinguer une fraction non liée à la matière minérale, à C/N élevé, et évolution rapide, de l'humus stable dont le C/N est voisin de 10. Le rapport C/N global du sol est fonction du taux de matières organiques libres.

On sait combien le concept d'humus est difficile à préciser expérimentalement. Il s'ensuit que si l'on examine l'évolution de la teneur en carbone du sol, il est très difficile de savoir la part de cet élément qui s'y trouve sous forme de matières organiques fraîchement apportées, à évolution vraisemblablement rapide et la part de l'humus proprement dit dont le caractère essentiel est une évolution lente dans les conditions qui sont celles du sol. Ce problème se pose avec acuité lorsqu'on examine l'influence de prairies temporaires sur l'enrichissement en matières organiques totales (matières fraîches + humus) du sol.

Ayant eu à examiner ce problème dans le cas d'une série de parcelles ensemencées en Dactyle (*Dactylis glomerata*) et en ray grass anglais (*Lolium perenne*) exploitées de différentes façons, nous avons utilisé la méthode préconisée par S. Henin et L. Turc ([1]), ([2]) pour séparer du sol les matières organiques libres et les matières organiques liées à la partie minérale du sol. Rappelons que la technique consiste à immerger un échantillon de terre pulvérisée dans un liquide de densité appropriée. Nous avons choisi un mélange bromoforme-tétrachlorure de carbone de densité 2. Dans la suite de ce travail nous considérerons les matières organiques non liées comme des matières organiques fraîches et les matières organiques liées comme caractéristiques de l'humus. Il s'agit certes d'une convention mais nous verrons que c'est une approximation raisonnable étant donné la différence considérable de rapport C/N des deux fractions séparées à partir d'un même sol.

Les résultats expérimentaux sont reproduits dans le tableau ci-après.

Nous constatons tout d'abord que les fractions légères ont un rapport C/N deux à trois fois plus élevé que celui des matières organiques contenues dans la fraction la plus dense. Comme il fallait s'y attendre, la teneur en matières organiques libres est plus importante en surface qu'en profondeur ce qui correspond à l'enracinement typique de la prairie. Toutefois, on notera que les prairies exploitées à long intervalle (fauche normale) présentent moins de matières organiques en surface et davantage

en profondeur que les prairies exploitées soit en pâture soit en fauche à rythme rapide. Bien que l'expérience ne comporte pas de répétition au sens statistique du terme, on notera que les différences observées sont toujours dans le même sens ce qui nous paraît conférer à ces résultats une valeur démonstrative.

		C ‰ de terre sèche.		$\frac{C}{N}$.			$\frac{C}{N}$.	
		$d<2$.	$d>2$.	$d<2$.	$d>2$.	R(*).	total.	calculé
Dactyle fauche normale	Surface.......	0,98	17,6	23,2	10,4	5,2	11,3	11,1
	Profondeur...	0,72	15,6	26,3	9,65	4,40	10,6	10,4
Dactyle pâturé	Surface.......	1,21	18,6	22,0	10,5	6,1	11,2	11,2
	Profondeur...	0,66	16,5	31,3	9,80	3,8	10,8	10,6
Dactyle fauche rapide	Surface.......	1,29	18,9	23,1	10,7	5,4	11,4	11,4
	Profondeur...	0,63	16,1	33,1	9,4	3,45	10,1	10,2
Ray grass fauche normale	Surface.......	1,08	19,0	20,0	11,5	5,4	11,4	11,9
	Profondeur...	0,52	15,7	26,7	11,0	3,0	10,7	11,5
Ray grass pâturé	Surface.......	1,69	19,4	23,5	11,7	8,0	11,8	12,6
	Profondeur...	0,50	15,7	32,6	10,9	3,1	11,7	11,6
Ray grass fauche rapide	Surface.......	1,70	19,7	23,5	11,1	7,9	11,9	12,1
	Profondeur...	0,53	16,3	31,7	10,8	3,1	10,9	11,4

(*) R représente le pourcentage de carbone contenu dans la fraction légère par rapport au carbone total.

D'autre part, si l'on calcule la valeur du rapport C/N du sol global en tenant compte des valeurs de ce même rapport pour les deux fractions extraites du sol et des pourcentages de matières organiques qu'elles renferment respectivement, on obtient des résultats qui ne s'écartent pas de plus de 7 % du rapport C/N global obtenu expérimentalement.

La quantité de matières organiques non liées ainsi accumulées dans les 25 premiers centimètres du sol après deux ans et demi de prairie temporaire est de l'ordre de grandeur de 10 à 12 t de matière sèche à l'hectare.

Ces résultats montrent tout d'abord qu'il serait assez logique de prendre comme définition de l'humus au moins dans un certain nombre de sols : la matière organique liée à la matière minérale. Inversement, la fraction légère peut être considérée comme une matière organique fraîche peu évoluée. Par voie de conséquence le rapport C/N de la terre globale semble varier en relation assez étroite avec la fraction de matière organique non liée comme l'avaient déjà montré les auteurs de la méthode de séparation. Il semble bien y avoir dans tous les sols un « humus » caractérisé par un rapport C/N assez bas variant de 8 à 10, alors que le rapport C/N apparent du sol varie beaucoup plus largement de l'ordre de 8 à 30, suivant la quantité de matières organiques libres qui s'y trouvent incorporées.

Cette conception et les définitions que nous proposons présentent peut-

être un caractère un peu arbitraire mais elles ont un gros intérêt pratique : il semble bien en effet que lorsqu'on modifie les conditions du milieu, par exemple lors de la remise en culture d'une prairie temporaire, voire d'une vieille prairie, la fraction légère évolue très rapidement. Cette évolution influence profondément les propriétés du sol qui, dans certaines conditions, peut devenir réducteur. Mais la structure du sol et sa stabilité sont encore plus modifiées.

La mesure de la quantité de matières organiques non liées permet donc de suivre l'évolution du terrain et d'étudier les conditions culturales permettant d'en tirer le plus grand bénéfice pour l'agriculture. C'est ce que nous nous proposons de montrer dans une prochaine publication.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

([1]) S. Henin et L. Turc, *C. R. Acad. Agr.*, 12 janvier 1949.

([2]) L. Turc, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 427.

(*Laboratoire des sols. C. N. R. A. Versailles.*)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évaluation de l'activité sympathicolytique des racines de* Rauwolfia serpentina *Bentham.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Quand nous avons découvert et fait connaître, par plusieurs publications échelonnées de 1935 à 1940, l'activité sympathicolytique majeure des *Rauwolfia* et de deux de leurs alcaloïdes, nous ne nous sommes pas occupé à mesurer cette activité et à la comparer à celle du plus typique des sympathicolytiques majeurs, la yohimbine. Notre méthode d'évaluation objective du pouvoir sympathicolytique ([1]) nous a permis de combler cette lacune et de constater qu'une dose totale moyenne, par kilogramme de chien, de 3,9 ml d'extrait aqueux au 1/8e de racines de *Rauwolfia serpentina*, soit de 0,48 g de ces racines, suffit à inverser l'action hypertensive d'une quantité appropriée d'adrénaline et correspond ainsi à 0,30 mg de chlorhydrate de yohimbine.

On peut s'assurer, par l'examen du tracé ici reproduit, qu'après avoir pratiqué, chez un chien de 9,7 kg, quatre injections successives de cet extrait, la 1re de 2 ml, la 2e de 5 ml, la 3e de 10 ml, la 4e de 20 ml, on a obtenu l'inversion typique des effets hypertenseurs d'une dose moyenne d'adrénaline, en même temps qu'une grande réduction de l'action intestino-inhibitrice de celle-ci. Après une 5e injection, celle-ci de 40 ml, l'inversion s'est produite non seulement pour la dose initiale, mais encore pour des doses 2, 5 et même 10 fois plus fortes. Dans tous ces cas, l'aire d'hypotension l'emporte sur l'aire d'hypertension, ce qui est pour nous le critère

objectif de l'inversion, mais il faut remarquer que la phase hypertensive initiale, à peu près nulle après l'injection de 0,01 mg d'adrénaline, est déjà nette après celle de 0,02 mg et l'est davantage après celle de 0,05 mg et plus encore après celle de 0,10 mg. Mais, pour ne plus provoquer que

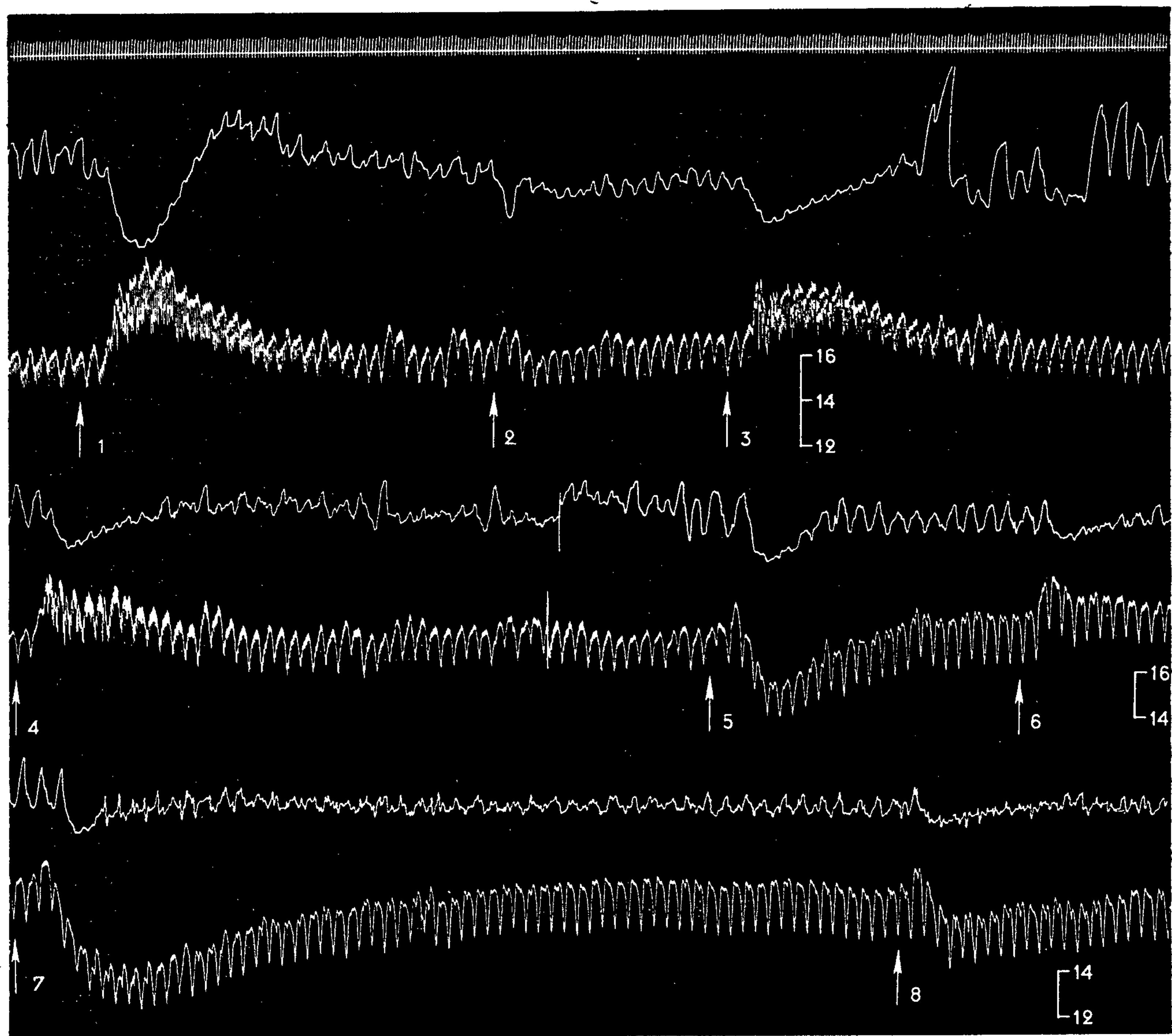


Fig. 1. — Chien ratier à poils ras de 9,700 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), à vagues intacts mais soumis à la respiration artificielle.

1re ligne : Temps en secondes; 2e, 4e et 6e lignes : Tensiogramme carotidien; 3e, 5e et 7e lignes : Contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon.

On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 4, 6 et 8 : 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 2, 2 ml; entre 3 et 4, 5 ml; en 5, 10 ml; en 7, 20 ml d'extrait aqueux au 1/8e de racines de *Rauwolfia serpentina*, obtenu par coction de 4 h, macération de 20 h, filtration sur papier, enfin addition de 800 mg de chlorure de sodium par 100 ml.

Tracé réduit de moitié.

de l'hypertension, il faut injecter une dose d'adrénaline 20 fois plus forte que la dose initiale.

Ajoutons qu'à toutes les doses où nous l'avons fait agir, l'extrait étudié a manifesté une action intestino-inhibitrice qui n'est qu'assez peu marquée aux doses de 2, 5 et même 10 ml mais est à la fois puissante et durable

à celle de 20 ml. A la dose de 40 ml, la phase intestino-inhibitrice primaire est suivie d'une phase intestino-motrice qui se traduit surtout par une augmentation de l'amplitude des contractions de l'intestin.

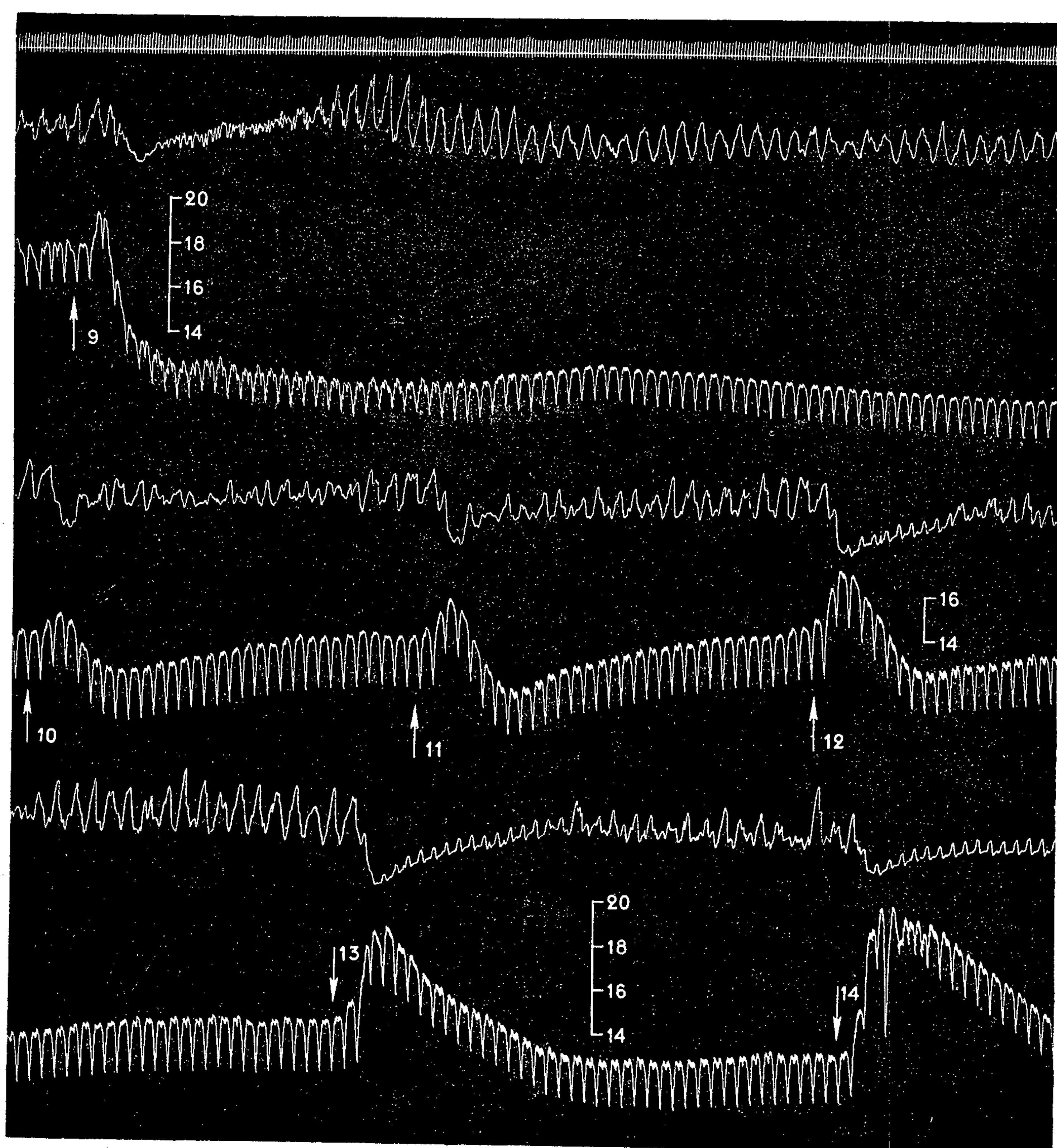


Fig. 2. — Suite de la figure 1.
On a injecté dans la saphène, en 9, 40 ml du même extrait; en 10, 0,01 mg; en 11, 0,02 mg; en 12, 0,05 mg; en 13, 0,10 mg; enfin en 14, 20 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst.
Tracé réduit de moitié.

Quant à l'action hypotensive, presque indistincte après l'injection de 2 ml de l'extrait, elle n'est que faible et peu durable après celle de 5 ml et même de 10 ml, mais est bien marquée quoique encore passagère après celle de 20 ml. Enfin elle est à la fois très forte et très durable après celle de 40 ml.

(1) Cf. Raymond-Hamet, *Thèse Dr. Sc.*, Paris.

AGRONOMIE. — *Évapotranspiration et rendements culturaux.* Note de MM. **Marcel Robelin** et **Daniel Collier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La production de matière sèche par différentes plantes de grande culture est une fonction linéaire de l'évaporation. Cette corrélation est valable depuis un déficit d'évapotranspiration de l'ordre de 50% jusqu'à des valeurs proches de l'évapotranspiration potentielle. Ces plantes montrent une même sensibilité au déficit relatif de l'évaporation.

Conditions et données expérimentales. — Des conditions variées d'humidité ont été réalisées en cases de végétation différenciées, soit par la nature physique du sous-sol, soit par des irrigations superficielles ou souterraines (nappe phréatique à différents niveaux) ([1]).

L'évaporation totale E nous est donnée par la différence entre le volume des sources d'eau (P, pluie; I, irrigation) et le drainage D. Les bilans $E = P + I - D$ peuvent être établis entre des dates telles que l'état final soit identique à l'état initial; le seul état défini est celui de la saturation des profils, caractérisé par un drainage journalier identique dans toutes les cases. Nous disposons ainsi de deux bilans dont l'un (mars 1955 à février 1957) englobe une culture de betterave (1955) et une culture d'orge (1956) et l'autre (mars 1957 à mai 1958) une culture de maïs. L'expérience montre que l'évaporation en dehors des périodes de végétation est satisfaite par les seules précipitations; elle est donc la même pour tous les éléments du dispositif; sa valeur E est fournie par le bilan

$$E_N = P_N - D_N \qquad (I_N = 0)$$

mesuré sur les cases à plan d'eau élevé dont le bilan est possible à chaque instant. L'évaporation E_V, pendant les périodes de végétation est égale à $E - E_N$. Dans le tableau suivant sont portées les valeurs de E_V en millimètres et les rendements R exprimés en quintaux par hectare de matière sèche, calculés sur les moyennes de deux cases jumelles (sauf pour l'élément 5 du dispositif).

		5.	4-16.	3-15.	2-14.	8-20.	9-21.	10-22.	11-23.	12-24.
E_V	1955 + 1956	680,2	736,2	742,0	761,6	767,8	839,3	–	923,4	935,2
	1955	343,4	399,4	405,2	424,8	431,0	483,8	–	519,1	546,3
	1956	336,8	336,8	336,8	336,8	336,8	355,5	–	404,3	388,9
	1957	216,8	256,7	255,3	281,1	274,1	293,0	290,4	315,4	354,4
R	1955	113,8	143,5	160,2	176,0	168,1	215,8	–	244,9	196,0
	1956	92,7	81,2	92,9	92,6	96,6	122,3	–	140,3	113,5
	Total	206,5	224,7	253,1	268,6	264,7	338,1	–	385,2	309,5
	1957	56,2	87,4	91,0	94,4	95,2	110,2	106,7	126,6	107,8

Résultats. — Il convient de mettre à part les données des cases 12-24 non comparables aux autres éléments du dispositif par suite des conditions partiellement anaérobies et de la carence azotée concomitante, créées par un plan d'eau trop élevé (0,60). Cette restriction faite, il existe entre les évaporations E_V et les rendements R une corrélation très étroite, ainsi que le montre, pour chaque bilan indépendant, la valeur des coefficients de corrélation : $r = 0{,}989$ (1955-1956) et $r = 0{,}963$ (1957), ce que traduisent respectivement les équations de régression suivantes :

$$R = 277{,}3 + 0{,}773 \quad (E_V - 778.6),$$
$$R = 96{,}0 + 0{,}67 \quad (E_V - 272{,}9) \quad (\textit{fig. } 1),$$

régressions hautement significatives ($p < 0{,}001$).

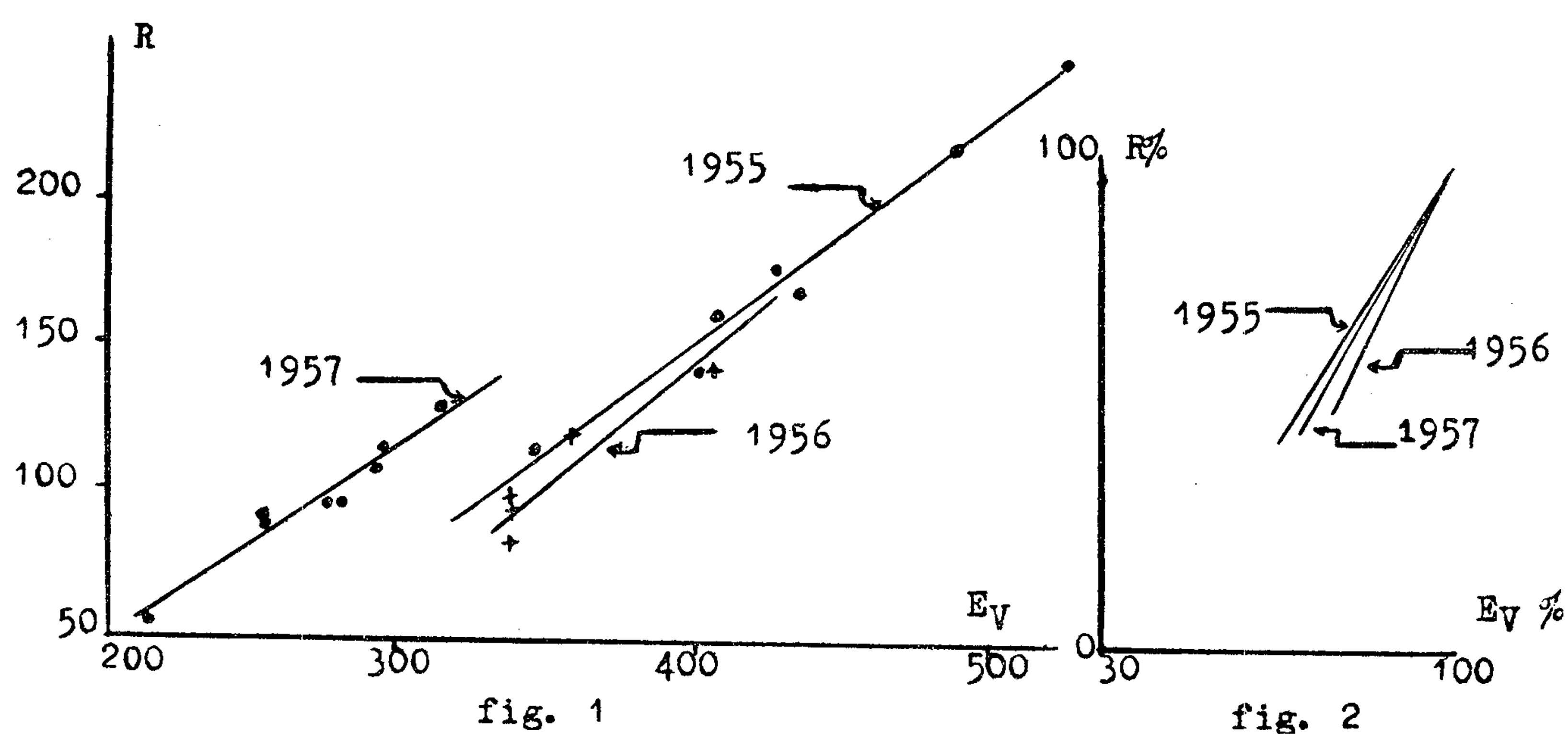


fig. 1 fig. 2

En 1956, la réserve utile du sol des cases sèches étant très faible et la même pour toutes (51 mm), nous pouvons estimer avec une bonne précision que l'évaporation E_V fut égale à cette réserve augmentée de la pluie pendant la période de végétation considérée, soit en tout 336,8 mm; ces ressources furent utilisées en totalité puisqu'elles étaient largement inférieures à l'évaporation potentielle. Cette remarque permet de calculer les valeurs pour chaque culture (*voir* tableau).

Nous retrouvons dans ces deux bilans ainsi dissociés une régression linéaire hautement significative entre R et E_V :

1955 (betteraves) : $R = 167{,}8 + 0{,}755 \quad (E_V - 420{,}5)$ (*fig.* 1),
1956 (orge de printemps) : $R = 102{,}6 + 0{,}785 \quad (E_V - 349{,}1)$ (*fig.* 1).

Les variations linéaires s'appliquent en particulier pour des valeurs très proches de l'évapotranspiration potentielle (évaporation sur les cases à plan d'eau élevé); par conséquent, il n'y a pas de consommation de luxe, les conditions restant identiques par ailleurs.

Interprétation. — Les covariations observées ne peuvent s'expliquer par une action directe de l'évaporation sur les synthèses. Nous les interprétons comme résultant de la régulation stomatique agissant sur les échanges gazeux (CO_2, H_2O) et de la plasmolyse cellulaire, stoppant à la fois évaporation et activité photosynthétique. Ces phénomènes dépendent tous deux de l'état d'hydratation de la feuille (2), (3), (4) sur lequel nous avons agi en établissant diverses conditions d'alimentation en eau. Un tel parallélisme entre intensité de la transpiration et taux de photosynthèse a déjà été signalé par Lemée (3).

Les différences d'évaporation reflètent ainsi normalement des écarts d'activité photosynthétiques que traduisent en définitive des différences de rendements globaux.

Sensibilité comparée des trois cultures. — Étant donné la variation du potentiel de production de chaque plante et celle de l'évaporation potentielle d'une année à l'autre, nous faciliterons la comparaison en exprimant les rendements en pour-cent du rendement maximum et les évaporations en pour-cent de l'évaporation optimum. Les équations de régression deviennent :

$$1955 : \quad R\% = 1,616 \quad E\% - 61,6 \quad (fig. 2),$$
$$1956 : \quad R\% = 2,172 \quad E\% - 117,2 \quad » ,$$
$$1957 : \quad R\% = 1,700 \quad E\% - 70,0 \quad » .$$

Il n'y a aucune différence significative entre les coefficients de régression si l'on se fixe 0,05 comme seuil de probabilité : compte tenu de la précision de nos mesures, la betterave, l'orge et le maïs réagissent de la même façon à un même déficit relatif d'évaporation.

(1) D. Collier et L. Gachon, *C. R. Acad. Agric.*, 40, 1954, p. 134.
(2) M. G. Stalfelt, *Physiologia Plantarum*, 8, 1955, p. 572.
(3) G. Lemée, *Rev. gén. Bot.*, 63, 1956, p. 41.
(4) G. Lemée, *Bull. Soc. Franç. Physiol. Vég.*, 2, 1956, p. 29.

(*Station Agronomique de l'I.N.R.A. Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Activité œstrogène dans l'ovaire embryonnaire du Poulet. Vérification par le test biologique de la ratte castrée (Allen-Doisy) de l'identification chimique d'hormones stéroïdes œstrogènes dans l'ovaire gauche du poulet à 21 jours.* Note de M. **Louis Gallien** et Mlle **Marie-Thérèse Le Foulgoc**, présentée par M. Robert Courrier.

Des extraits d'ovaire gauche de poulet à l'éclosion contiennent des stéroïdes œstrogènes. On peut les identifier d'une part par l'analyse chimique (fluorimétrie, colorimétrie, chromatographie) et, d'autre part, par le test positif d'Allen-Doisy sur ratte castrée.

Nous avons pu caractériser (Gallien et Le Foulgoc, 1957) ([1]) dans l'ovaire gauche de l'embryon de poulet à 10, 13 et 21 jours d'incubation, des composés stéroïdes du groupe œstrone-œstradiol. La méthode employée pour détecter les faibles doses présentes est basée sur l'étude par fluorimétrie (Diczfaluzy, 1953) ([2]) et colorimétrie (Kober, 1938) ([3]) d'extraits de gonades gauches obtenus selon la méthode de Finkelstein (1953) ([4]). Depuis ces premiers résultats, l'analyse chromatographique (inédit) a confirmé nos premières conclusions.

Nous avons tenté de recouper ces faits par la réalisation d'un test biologique adéquat, soit le test d'Allen Doisy (1923) ([5]) sur ratte castrée.

Dans une première série expérimentale nous avons opéré sur des extraits préparés à partir d'ovaires gauches de poules adultes qu'on peut obtenir en assez grande quantité et dont on sait qu'ils élaborent l'hormone femelle œstrogène. Les plus gros ovocytes, très riches en vitellus ont été éliminés avant l'extraction. Au total 550 g d'ovaire ont permis d'obtenir 17,50 μg d'extrait d'hormone femelle. La vérification d'identification, par fluorimétrie (sur 1,5 μg) et chromatographie (sur 6 μg), de stéroïdes du groupe de l'œstrone-œstradiol a été positive. Le reste de l'extrait, soit 10 μg a été utilisé pour pratiquer le test d'Allen-Doisy. Quatre rattes ont été éprouvées et ont donné une réaction pleinement positive ([6]).

Cette première expérience établit que la méthode d'extraction et de détection par fluorimétrie, colorimétrie, chromatographie est valable et se trouve confirmée par le test biologique d'Allen-Doisy.

Dans une seconde série, nous avons tenté la même double vérification à partir d'extraits d'ovaires gauches d'embryons de poulet de 21 jours d'incubation, c'est-à-dire à l'éclosion. Les faibles concentrations d'hormone femelle dans l'ovaire à cet âge limitent l'extension des tests possibles.

Cent quarante-six ovaires gauches ont fourni un extrait dont l'analyse par fluorimétrie, colorimétrie, chromatographie a montré la présence de stéroïdes du groupe œstrone-œstradiol, ainsi qu'il a été dit ci-dessus. Sur une nouvelle série de 166 poulets (76 ♀ et 90 ♂) de 21 jours, 76 ovaires gauches, ont par la même méthode de préparation (Finkelstein) permis d'obtenir un extrait qui injecté à une ratte castrée a donné un résultat positif tout à fait comparable à celui de l'extrait ovarien de poules adultes.

Dans cette expérience où nous cherchions à obtenir une réaction positive, nous avons préféré utiliser tout l'extrait pour une seule ratte, en laissant de côté les appréciations quantitatives.

A titre comparatif et pour cette expérience, les testicules des 90 poulets mâles de 21 jours, traités par la même méthode ont fourni un extrait qui s'est révélé inactif à la fois pour le test d'Allen-Doisy et pour les techniques d'identification chimique (Diczfaluzy, Kober).

En conclusion, le test biologique d'Allen-Doisy, effectué sur ratte castrée,

confirme que les extraits d'ovaires gauches d'embryons de poulets de 21 jours contiennent des stéroïdes œstrogènes du groupe œstrone-œstradiol préalablement mis en évidence par les techniques d'identification chimique. Celles-ci ont permis de détecter ces stéroïdes œstrogènes à partir du 10ᵉ jour d'incubation. Il est par ailleurs connu que l'ovaire contrôle le développement des caractères sexuels somatiques embryonnaires (syrinx, tubercule génital, canaux de Müller) chez les Oiseaux. (Wolff, 1950) (7). Nos conclusions s'accordent avec ces résultats. Cependant dans l'état actuel des techniques d'identification chimique, nous n'avons pas mis en évidence de stéroïdes œstrogènes dans la gonade de l'embryon avant le 10ᵉ jour. Par conséquent, pour la première partie du développement embryonnaire et la période où se différencie l'ovaire, la question de la présence chez l'embryon d'hormones stéroïdes œstrogènes reste en cause sur la base d'une détection chimique.

(1) L. Gallien et M.-T. Le Foulgoc, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1088.
(2) E. Diczfaluzy, *Acta endocrinologica*, 12, (suppl.), 1953.
(3) S. Kober, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 357.
(4) M. Finkelstein, *Nature*, 171, 1953, p. 254.
(5) E. Allen et E. A. Doisy, *J. Amer. Med. Ass.*, 81, 1923, p. 819.
(6) Mme Colonge du Laboratoire d'Endocrinologie et Morphologie expérimentale du Collège de France, a bien voulu pratiquer les tests biologiques avec nos extraits.
(7) Et.. Wolff, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 39, 1950, p. 426.

(Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Analyse électrophysiologique chez le Chien de l'action « ganglioplégique » du refroidissement à* 19-20° C. Note (*) de MM. **Jean Malmejac**, **Georges Chardon** et **Richard Fredenucci**, présentée par M. Léon Binet.

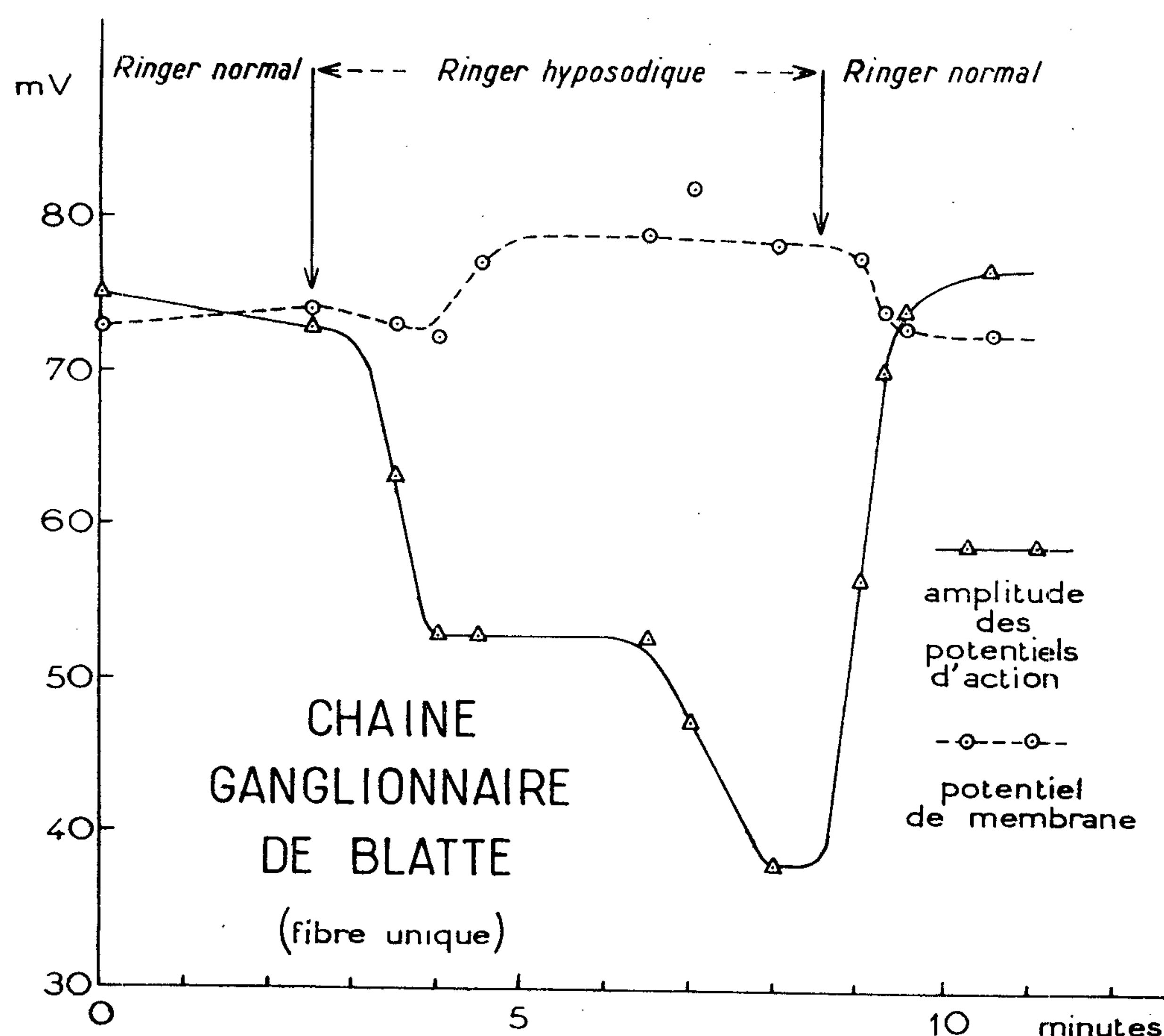
Le refroidissement jusqu'à 19-20° C provoque, chez l'homéotherme, un effet « ganglioplégique ». L'étude électrophysiologique montre, sur une préparation de plexus solaire de chien irrigué *in situ*, que les potentiels post-ganglionnaires évoqués par des excitations pré-ganglionnaires diminuent d'amplitude pour aboutir à une extinction totale pour des excitations itératives au rythme normal de 10 par seconde. Ces potentiels sont conservés, si le rythme des excitations préganglionnaires est de 1 par seconde.

Nous avons montré, dans un travail antérieur, sur une préparation de « plexus solaire irrigué *in situ* » (1), que le refroidissement jusqu'à 19-20° C entraîne un véritable effet « ganglioplégique ». L'excitation centrifuge itérative du nerf grand splanchnique (2) ne provoque plus de constriction des vaisseaux du rein correspondant (J. Malmejac, G. Neverre et Cl. Malmejac, 1956) (3). Puisque toutes les voies constrictrices rénales relaient, chez le Chien, dans ce plexus (4) et que l'excitation de filets nerveux post-ganglionnaires choisis entre le plexus solaire et le rein entraîne les

effets vaso-constricteurs classiques, on est amené à retenir un effet du froid sur la transmission synaptique.

C'est à une analyse électrophysiologique de cette action particulière du refroidissement que nous nous livrons actuellement.

L'expérience est poursuivie chez le Chien progressivement refroidi par méthode physique, sous anesthésie à l'éther et inhalation d'oxygène pur selon la technique déjà décrite (J. Malmejac, 1956) ([5]). Le nerf splanchnique



Évolution du potentiel de membrane et du potentiel d'action de la fibre géante de Blatte (*Periplaneta americana*) sous l'action de solutions hyposodiques (25 % de la teneur en Na+ du milieu Ringer normal).

et un filet nerveux du pédicule rénal sont sectionnés et disposés sur des électrodes en platine, les premières pour excitations pré-ganglionnaires, les secondes pour enregistrement des potentiels d'action post-ganglionnaires. Les excitations sont dispensées par un stimulateur Grass, comme pour les expériences précédemment rapportées. L'observation des potentiels d'action est réalisée grâce à un matériel Cossor, avec enregistrement cinématographique.

Dans une première partie de l'expérience, le Chien étant à 37-38° C, on vérifie que des excitations pré-ganglionnaires à des rythmes de 1, 5, 10 et 20 par seconde provoquent bien sur les éléments post-ganglionnaires choisis ([6]), les potentiels d'action dont le rythme correspond à celui des excitations et dont l'amplitude reste constante.

La température centrale du Chien étant abaissée jusqu'à 19-20° C les

réponses post-ganglionnaires aux excitations pré-ganglionnaires sont très modifiées :

a. Si les stimulus pré-ganglionnaires sont portés à un rythme lent, 1 par seconde, un potentiel d'action post-ganglionnaire succède à chacun d'entre eux;

b. Si les excitations sont portées à un rythme de 5 par seconde, les potentiels d'action post-synaptiques diminuent progressivement d'amplitude;

c. Si le rythme des excitations est de 10 par seconde, la diminution d'amplitude de ces potentiels est très rapide : après 1 s d'excitation leur extinction est à peu près complète;

d. A un rythme d'excitation de 20 stimulus par seconde (celui normalement très efficace vis-à-vis des effecteurs musculaires vasculaires à 38°), l'évolution vers l'extinction est encore plus rapide.

En fait la synapse ganglionnaire refroidie à 19-20° C est incapable de satisfaire normalement aux activités itératives. Si les stimulus pré-ganglionnaires sont rapprochés (le fait se vérifie nettement à un rythme relativement lent de 10 par seconde), la transmission ganglionnaire est rapidement troublée ([7]).

Mais les résultats ainsi recueillis posent de nouveaux problèmes sur les mécanismes intimes de cette action « ganglioplégique » d'un type particulier. S'agit-il, comme le soutient G. L. Brown (1954) ([8]), d'une incapacité des éléments pré-ganglionnaires à fournir l'acétylcholine nécessaire ? Ces éléments sont-ils dans l'impossibilité de mettre en jeu les mécanismes énergétiques de reconstitution de l'acétylcholine ? Faut-il incriminer les modifications d'activité cellulaire post-ganglionnaire dont l'allongement des différentes phases des tracés électriques (temps de latence, durée du potentiel d'action, prolongation des temps d'inhibition, etc.) sont les témoins ? Autant d'aspects qui sont actuellement soumis au contrôle expérimental.

(*) Séance du 3 novembre 1958.

([1]) La technique du « plexus solaire irrigué *in situ* » (J. Malmejac, A. Gross et G. Neverre, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1951, p. 226) permet, chez un Chien, d'isoler vasculairement les ganglions du plexus solaire d'une part, le rein homolatéral de l'autre et de les irriguer avec du sang pur, soit à l'aide de chiens perfuseurs (méthode la plus courante), soit avec des pompes pulsatiles. Il est alors aisé de refroidir exclusivement les ganglions de plexus solaire tandis que le rein reste, avec les effecteurs musculaires vasculaires, à la température normale de 37°.

([2]) Dans ces expériences le nerf splanchnique était excité à l'aide d'un stimulateur « Grass » au rythme de 20 excitations par seconde. Chacune des excitations dure 20 ms et l'intensité du courant varie de 2 à 6 V.

([3]) J. Malmejac, G. Neverre et C. Malmejac, *J. Physiol.* (Paris), 48, 1956, p. 624.

(4) Les fibres constrictrices rénales relaient aussi dans la partie terminale du nerf grand splanchnique (H. Hermann, F. Jourdan et J. Vial, *Arch. int. Pharm. et Ther.*, 52, 1935, p. 62).

Or ganglions et partie terminale de ce nerf sont irrigués dans nos expériences (J. Malmejac, B. Andrieu et A. Gross, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1517).

(5) J. Malmejac, *Bull. Acad. Méd.*, 140, 1956, p. 311-314.

(6) Ainsi que nous l'avons nous-même démontré, des éléments nerveux dilatateurs rénaux traversent les ganglions du plexus solaire sans y présenter de relais (J. Malmejac, G. Chardon et S. Cruck, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1293). Mais leur importance numérique doit être très réduite : après injection d'un synaptolytique vers le plexus solaire, on n'enregistre plus de potentiels d'action dans les nerfs du plexus rénal (G. Chardon, 1958).

(7) Un nerf grand splanchnique refroidi à 19-20° C réagit régulièrement pour des excitations itératives à des rythmes de 20 et 40 par seconde.

(8) G. L. Brown, *J. Physiol.* (Londres), 124, 1954, p. 26.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.*)

PHYSIOLOGIE. — *Rôle joué par les ions* Na^+ *dans la genèse de l'activité électrique du tissu nerveux d'Insecte.* Note (*) de MM. **Jacques Boistel** et **Édouard Corabœuf**, présentée par M. Léon Binet.

Sous l'effet d'un liquide physiologique appauvri en ions sodium, le potentiel d'action de la fibre nerveuse d'Insecte diminue d'amplitude. Simultanément la valeur du potentiel de membrane augmente. Ces résultats sont conformes à la théorie ionique de l'activité nerveuse formulée par Hodgkin et Katz.

La théorie ionique de l'activité nerveuse formulée par Hodgkin et Katz (1) repose sur l'étude de la fibre nerveuse géante de Céphalopode. L'onde de dépolarisation, ou potentiel d'action, qui se propage le long de celle-ci, s'accompagne de flux ioniques à travers la membrane de la fibre. La perméabilité de cette membrane vis-à-vis des ions Na^+ augmente brusquement, ce qui déclenche la phase ascendante du potentiel d'action. Durant cette phase, les ions Na^+ pénètrent au sein de la fibre, car la concentration en Na^+ du milieu extérieur est de dix fois supérieure à celle de l'axoplasme. Ce flux ionique a pour effet de dépolariser la fibre encore plus, jusqu'à ce que le potentiel de membrane s'annule, puis s'inverse et atteigne la valeur du potentiel d'équilibre pour les ions Na conformément à l'expression

$$(a) \qquad E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{(Na)i}{(Na)o}$$

Ainsi la teneur en ions Na^+ du milieu extérieur doit déterminer l'amplitude maximale du potentiel d'action et de l'inversion de potentiel de membrane.

Hodgkin et Katz ([1]) ont en effet montré, dans le cas de l'axone géant de Seiche, qu'il existe une relation linéaire entre l'amplitude du potentiel d'action et la teneur en ions sodium du milieu extérieur.

Au cours de recherches antérieures, nous avons déterminé à l'aide de microélectrodes intracellulaires, les valeurs moyennes du potentiel de membrane et de l'amplitude du potentiel d'action de la fibre géante de Blatte. Nous exposons ici nos résultats relatifs aux effets des solutions hyposodiques sur ce même matériel.

Les techniques de dissection et de conservation de la chaîne ganglionnaire parcourue par les fibres géantes ont été décrites précédemment [Boistel et Coraboeuf ([2])]. L'insertion de microélectrodes dans ces fibres nécessite qu'on retire, sur une certaine longueur la gaine conjonctive entourant la chaîne ganglionnaire.

Le liquide physiologique hyposodique utilisé contenait 38,5 mM/l de ClNa au lieu de 154 mM. L'isotonie a été rétablie en ajoutant à la solution 115 mM de chlorure de choline. Cette substance semble mieux convenir que le saccharose, car elle exclut la possibilité d'un effet dû à la diminution de la concentration en ions Cl^-.

La préparation était immergée dans une cuve de faible volume (5 ml) munie d'un dispositif permettant de passer rapidement d'une solution à l'autre. Afin d'éviter une erreur dans les mesures de potentiel de membrane, due à une dérive éventuelle de l'amplificateur, un microrelais fixé sur le bras du micromanipulateur supportant le cathode « follower » permettait de court-circuiter l'électrode. Il était ainsi possible d'obtenir sur le même tracé le potentiel zéro, en même temps que le potentiel de membrane et le potentiel d'action.

L'expérience que nous décrivons ici nous a paru particulièrement typique. En présence de milieu de Ringer normal, l'amplitude du potentiel d'action était de 74 mV. Après 1 mn de contact avec le milieu de Ringer hyposodique, elle tombe à 53 mV et s'y maintient durant 2 mn 30 s. Elle subit alors une nouvelle diminution brutale. Après 5 mn 30 s, l'amplitude n'est plus que de 38 mV, tandis que le potentiel d'action passe par un stade de dédoublement.

Simultanément, le potentiel de membrane passe de 73 à 79 mV, et se stabilise à cette valeur. En fait, un potentiel de jonction de — 1,25 mV apparaît au niveau de l'électrode indifférente plongeant dans la cuve, lorsqu'on passe du milieu de Ringer normal au milieu de Ringer hyposodique [valeur voisine de celle trouvée par Hodgkin et Katz ([1])]. Le potentiel de membrane est donc de 80,25 mV en milieu de Ringer hyposodique. 1 mn 30 s après le remplacement du milieu de Ringer hyposodique par le milieu de Ringer normal, l'amplitude du potentiel d'action atteint 76 mV. Le potentiel de membrane diminue et se stabilise à 72,5 mV. Les phénomènes observés sont donc tout à fait réversibles.

Discussion. — Ces résultats sont voisins de ceux obtenus par Hodgkin et Katz ([1]) dans le cas de l'axone géant de Seiche, par Huxley et Stämpfli ([3]) dans le cas de la fibre isolée de Grenouille, par Nastuk et Hodgkin ([4]) sur la fibre musculaire de Grenouille, par Draper et Weidmann ([5]) sur le tissu conducteur de cœur de Veau. Seuls, le tissu musculaire de Crustacés [Fatt et Katz ([6])] et le tissu ventriculaire de Cobaye [Coraboeuf et Otsuka ([7])] paraissent, dans certaines conditions, échapper à la règle.

D'après les premiers auteurs, sous l'action d'un milieu de Ringer hyposodique (Na 25 %) l'amplitude du potentiel d'action diminue, puis se stabilise à une valeur de 33 % environ de sa valeur initiale. Dans le cas de la fibre géante de Blatte, le potentiel d'action est également diminué d'environ 30 % à la fin de la première phase. Il semble donc que ces deux stades soient équivalents.

La deuxième phase de l'action du milieu de Ringer appauvrie en sodium, au cours de laquelle l'amplitude du potentiel d'action tombe à 38 mV, tandis que le potentiel de membrane reste stable, semble indiquer que la conduction est peu à peu bloquée, mais de façon réversible, entre le point d'excitation et l'électrode réceptrice. L'activité électrique recueillie ne serait plus alors que le décours électrotonique d'une réponse locale non propagée.

L'ensemble de ces résultats ne peut encore être interprété quantitativement en appliquant la formule (*a*). En effet, on ignore actuellement la teneur exacte au sodium des fibres géantes de Blatte. Seule une évaluation globale pour la chaîne ganglionnaire entière, munie de sa gaine, a été faite par Tobias ([8]).

On peut admettre en conclusion, que la fibre géante de Blatte réagit vis-à-vis des ions sodium comme les autres tissus nerveux et musculaires précédemment étudiés (à l'exception toutefois du muscle de Crustacé et du tissu ventriculaire de Cobaye), et ceci tout au moins d'une façon qualitative, conformément à la théorie formulée par Hodgkin et Katz ([1]).

(*) Séance du 3 novembre 1958.

([1]) A. L. Hodgkin et B. Katz, *J. Physiol.*, 108, 1949, p. 37.
([2]) J. Boistel et E. Coraboeuf, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2116.
([3]) A. F. Huxley et R. Stampfli, *J. Physiol.*, 112, 1951, p. 496.
([4]) W. L. Nastuk et A. L. Hodgkin, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, 35, 1950, p. 39.
([5]) M. H. Draper et S. Weidmann, *J. Physiol.*, 115, 1951, p. 74.
([6]) P. Fatt et B. Katz, *J. Physiol.*, Londres, 120, 1953, p. 171.
([7]) E. Coraboeuf et M. Otsuka, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 441.
([8]) J. M. Tobias, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 31, 1948, p. 125.

(*Laboratoire de Physiologie des Fonctions, Sorbonne, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effets de la ligature de l'artère pulmonaire gauche sur la pression artérielle dans la grande circulation.* Note (*) de MM. **Michel Latarjet, Jean-François Cier, Alain Drapier et Maurice Riotte,** transmise par M. Henri Hermann.

La suppression définitive de la circulation pulmonaire dans un des deux poumons fait baisser, au bout de quelques jours, le chiffre de la pression artérielle générale. La chute tensionnelle est d'autant plus marquée que la pression initiale était plus élevée.

L'un de nous (M. L.) opérant un jeune adulte atteint d'une hypertension artérielle à 22/12, et porteur d'un tuberculome du lobe supérieur du poumon gauche, fut obligé de parer à une blessure de l'artère pulmonaire gauche par la ligature complète de ce vaisseau. Le poumon, débarrassé du tuberculome, fut laissé en place, bien qu'il fut privé de son artère pulmonaire, mais avec sa ventilation, sa circulation bronchique et lymphatique, son innervation et son drainage par les veines pulmonaires gauches. Au cours des jours suivant l'opération, on eut la surprise de constater une chute rapide de la pression artérielle générale, à 18/10, puis à 16/9, enfin à 14/8 au bout de quatre semaines. Ce chiffre de pression artérielle demeure immuable depuis deux ans et demi.

Nous avons donc entrepris une série d'expériences sur le Chien, avec l'intention de préciser la cause de cette chute tensionnelle, de vérifier qu'il ne s'agissait pas d'une coïncidence et pour s'assurer que l'ablation du tuberculome ne pouvait pas être invoquée.

1. *Effets de la ligature de l'artère pulmonaire gauche chez le Chien normal.* —Les mesures de pression artérielle ont été effectuées par inscription directe à partir de l'artère fémorale ponctionnée et reliée à un manomètre à mercure. Nous avons relevé les chiffres suivants, avant, puis un mois après la ligature de l'artère pulmonaire gauche :

	Avant.	Après.
Chien n° 1	165 (*)	144 (*)
» 2	167	141
» 3	159	131

(*) Chiffres exprimés en millimètres de mercure.

Ces différences nous ont paru assez éloquentes pour limiter le nombre d'expériences et passer rapidement à la phase suivante de nos recherches.

2. *Effets de la ligature de l'artère pulmonaire gauche chez le Chien hypertendu.* — Cinq animaux ont été préparés en vue d'obtenir une hypertension artérielle par périnéphrite scléreuse (procédé de Page). Ils ont subi les deux temps opératoires suivants : d'abord, encapsulation du rein gauche dans une enveloppe de matière plastique, puis 15 jours, après, néphrectomie droite.

Un chien a succombé après le deuxième temps (urémie aiguë au troisième jour). Les quatre autres ont subi la section, entre deux ligatures, de l'artère pulmonaire gauche, un le neuvième, un le douzième, un le seixième et un le vingt-sixième jour après la néphrectomie. Un de ces animaux est mort de septicémie à point de départ pleural. Nous pouvons donc faire état de trois chiens survivants, pour lesquels l'évolution de la pression artérielle a été la suivante :

	Chien n° 1.	Chien n° 2.	Chien n° 3.
Avant	146 (*)	180 (*)	146 (*)
8 jours après néphrectomie	184	226	174
8 jours après ligature	156	196	160
15 jours après ligature	150	186	160
30 jours après ligature	145	168	160

(*) Chiffres exprimés en millimètres de mercure.

Le chien n° 1 a été le plus démonstratif : la ligature de l'artère pulmonaire gauche a été faite huit jours après la néphrectomie alors que l'animal se trouvait dans un état très critique, avec un taux d'urée sanguine à 2,60 g/l. Il a très bien récupéré et, fait surprenant, le taux de l'urée est descendu à 0,60 g/l, suivant en cela la chute de la pression artérielle générale.

Nous avons pensé que la chute tensionnelle générale consécutive à la suppression unilatérale de la circulation pulmonaire était due à l'établissement d'une circulation collatérale importante dans le poumon correspondant. Le développement d'une telle circulation, à partir des artères bronchiques venues de l'aorte, et à travers les innombrables adhérences pariéto-pulmonaires post-opératoires, est connu et a en particulier été précisé par les travaux de Bloomer (1949) [1]. Drainée par les veines pulmonaires, elle réalise, à travers le poumon, un « shunt » artério-artériel considérable : nous avons pu, en sacrifiant un de nos animaux, vérifier l'importance du débit sanguin par les veines du poumon privé d'artère pulmonaire, et constater que ce débit évolue parallèlement aux chiffres de la pression artérielle systémique.

Cette hypothèse hémodynamique est la seule que nous ayons vérifiée. D'autres sont possibles, telle l'existence de réflexes dépresseurs à point de départ pulmonaire, ou la livraison par le poumon « ligaturé » de substances hypotensives. Bien que de tels faits semblent peu probables, ils sont cependant à vérifier.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) W. Bloomer, W. Harrison, G. E. Lindskog et A. B. Liebow, *Amer. J. Physiol.*, 157, 1949, p. 317.

(*Institut de Physiologie, Faculté de Médecine, 8, avenue Rockefeller, Lyon*).

NUTRITION. — *Influence de la nature du régime sur les synthèses digestives des vitamines* B *chez le Mouton.* Note de MM. **Alain Rerat, Roger Boccard** et **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Ce travail a pour but d'étudier l'influence qualitative et quantitative de la cellulose, de l'amidon et du gluten sur les synthèses vitaminiques (B_1, B_2, PP, PCa, B_{12}) dans le tractus digestif du Mouton.

Chez le Mouton, il a été précédemment établi que le rumen est le lieu exclusif des synthèses de thiamine, riboflavine, niacine et acide pantothénique, alors que la biotine et la vitamine B_{12} sont élaborées à la fois dans les estomacs et dans le gros intestin (2). Au cours des recherches portant sur la topologie des vitamines dans le contenu digestif, nous avions observé de fortes différences en fonction du type d'alimentation : pâture au champ ou ration d'étable. L'apport vitaminique était variable dans les deux cas, mais demeurait cependant encore trop élevé pour mettre en évidence la participation des synthèses à la couverture des besoins vitaminiques. C'est pourquoi une étude systématique a semblé nécessaire pour savoir : d'une part, s'il existait des substrats préférentiels pour la synthèse de différentes vitamines B; d'autre part, quelle pouvait être l'ampleur de ces synthèses.

L'expérience a porté sur le Mouton (deux animaux par lot). Les régimes contenaient tous 50 % de foin de luzerne. L'autre moitié était composée, soit de paille de blé (ration hypercellulosique), soit d'amidon de maïs (ration hyperamylacée), soit de gluten de maïs (ration hyperprotidique). Après un mois, les animaux étaient sacrifiés et l'on dosait les vitamines du contenu des différents segments digestifs selon les techniques déjà décrites.

Nous ne rapporterons que les résultats au niveau du rumen (tableau I). Les synthèses sont calculées par comparaison des teneurs de la ration et des teneurs du contenu digestif. La remarquable homogénéité des chiffres à l'intérieur de chaque lot permet de donner des valeurs moyennes. A titre de comparaison, nous rappelons les résultats concernant des moutons nourris au pâturage et, par là-même, largement ravitaillés en vitamines B.

Le contenu du rumen se révèle comme un véritable milieu de culture dont les constituants orientent les synthèses vitaminiques. Cependant, on ne peut en déduire une loi générale, chaque vitamine semblant avoir son comportement propre et son substrat préférentiel. L'amidon apparaît comme particulièrement favorable à l'élaboration de thiamine et de niacine; le régime hyperprotidique favorise la synthèse de cobalamine alors qu'il diminue nettement celle des autres vitamines étudiées; la cellu-

lose occupe une position intermédiaire et donne des valeurs moyennes. Les mêmes différences se retrouvent au niveau du cæcum où se produit une nouvelle synthèse de vitamine B_{12} : les teneurs sont nettement plus élevées avec le régime au gluten (6,35 μg par gramme sec de contenu) qu'avec les rations à la cellulose (2,40 μg/g) ou à l'amidon (4,30 μg/g).

Synthèses effectuées dans le rumen exprimées en microgrammes par gramme sec.

	B_1.	B_2.	PP.	B_{12}.
Pâturage :				
Ration	18,4	26,9	91,2	0
Contenu du rumen	20,5	24	181,9	2,3
Synthèse	2,1	0	90,7	2,3
Régime hypercellulosique :				
Ration	1,8	3,7	19,1	0
Contenu du rumen	14,2	14,6	63,9	1,32
Synthèse	12,4	10,9	44,8	1,32
Régime hyperamylacé :				
Ration	3,7	2,7	29,0	0
Contenu du rumen	19,1	14,3	143,5	1,25
Synthèse	15,4	11,6	114,5	1,25
Régime hyperprotidique :				
Ration	2,6	2,6	46,4	0
Contenu du rumen	11,4	7,9	97,2	1,65
Synthèse	8,8	5,3	50,8	1,65

Le comportement de la flore digestive des ruminants présente donc des analogies avec celui de la flore des monogastriques. Les nombreuses études poursuivies sur le Rat ont, en effet, montré que la nature du régime influence le taux de « réfection » intestinale des vitamines B selon des règles propres à chaque vitamine : l'amidon, par exemple, favorise la réfection de thiamine alors que les lipides l'inhibent; inversement, la synthèse d'acide folique est plus intense avec des rations contenant du beurre ou de la poudre de lait qu'avec des régimes amylacés. Il semble donc qu'on puisse orienter qualitativement le taux des synthèses vitaminiques en jouant sur la composition des rations.

L'aspect quantitatif du problème est plus délicat à aborder. Cependant, nous pouvons tirer quelques enseignements de l'analyse vitaminique des contenus de rumen. Ceux-ci ne reflètent nullement les grands écarts des apports vitaminiques, très larges avec l'herbe de prairie, déficients dans les autres cas. Les valeurs les plus élevées se rencontrent bien chez les animaux mis au pâturage. Néanmoins, les chiffres trouvés avec les régimes hypercellulosiques et surtout hyperamylacés sont voisins, ce qui permettrait de croire que l'activité de la microflore peut pallier la pauvreté des rations en vitamines lorsque celles-ci renferment les substrats les plus favorables à l'élaboration de chacune d'entre elles. Pour juger de la contin-

gence ou de l'autonomie des ruminants à l'égard des apports vitaminiques, il faudrait faire le bilan complet entre le besoin et les aptitudes synthétisantes de la microflore. C'est à ce problème que nous demeurons attachés.

(1) Avec la collaboration technique de Mme I. Macaire et Mlle R. Helias.

(2) A. Rerat et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1693.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise et Station de l'Élevage du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

RADIOBIOLOGIE. — *Dispositif d'enregistrement de la radioactivité α dans le sang des rats.* Note (*) de M. **Jacques Lafuma**, présentée par M. Robert Courrier.

Le passage dans le sang d'un aérosol émetteur α inhalé est mesuré dans une cellule branchée en dérivation sur la carotide. Une paroi de la cellule est constituée par la fenêtre même d'un compteur Geiger-Müller fonctionnant en régime proportionnel. Le bruit de fond de l'appareillage étant inférieur à 2 impulsions/h, on peut parfaitement déceler 10^{-5} μC/ml d'un émetteur α de 5 MeV malgré le faible parcours des rayons α dans le sang.

La concentration maximum admissible d'un aérosol émetteur α est conditionnée par le métabolisme de l'aérosol considéré. L'étude de tels

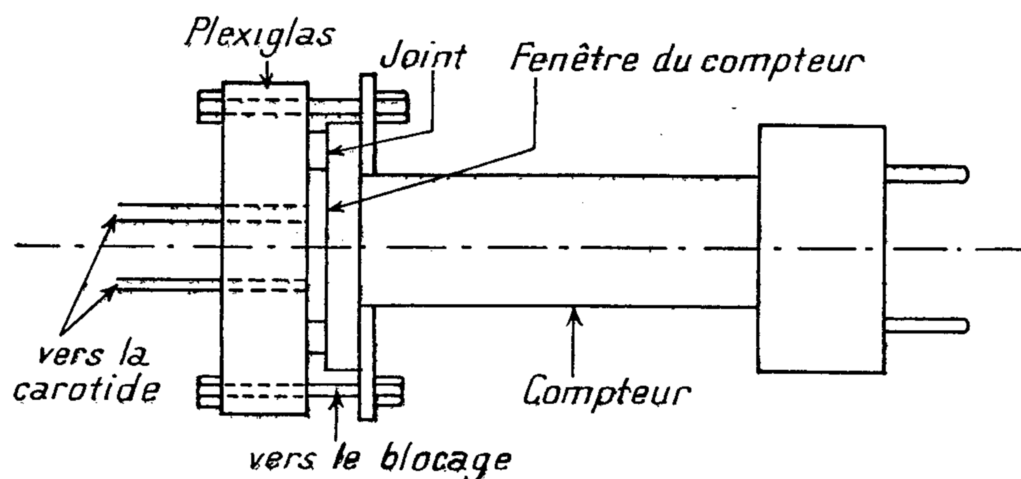


Fig. 1. — Cellule de comptage.

métabolismes nous a conduits à mesurer le passage dans le sang artériel de l'aérosol inhalé. Le faible parcours des rayons α dans le sang nécessite le passage du sang sur la fenêtre même du compteur cloche. La cellule de comptage est constituée par une plaque de « plexiglas » sur laquelle est serré avec un joint de caoutchouc, un compteur Geiger-Müller dont la fenêtre a une densité inférieure à 2 mg/cm^2.

Deux tubes de polythène permettant la circulation du sang arrivent face au compteur à travers le « plexiglas ». Ces tubes sont emmanchés sur deux

canules fixées dans la carotide. Le volume de la cellule qui est de 0,7 ml est renouvelé en 25 s.

La technique du branchement carotidien est celle mise au point par M. Michon ([1]).

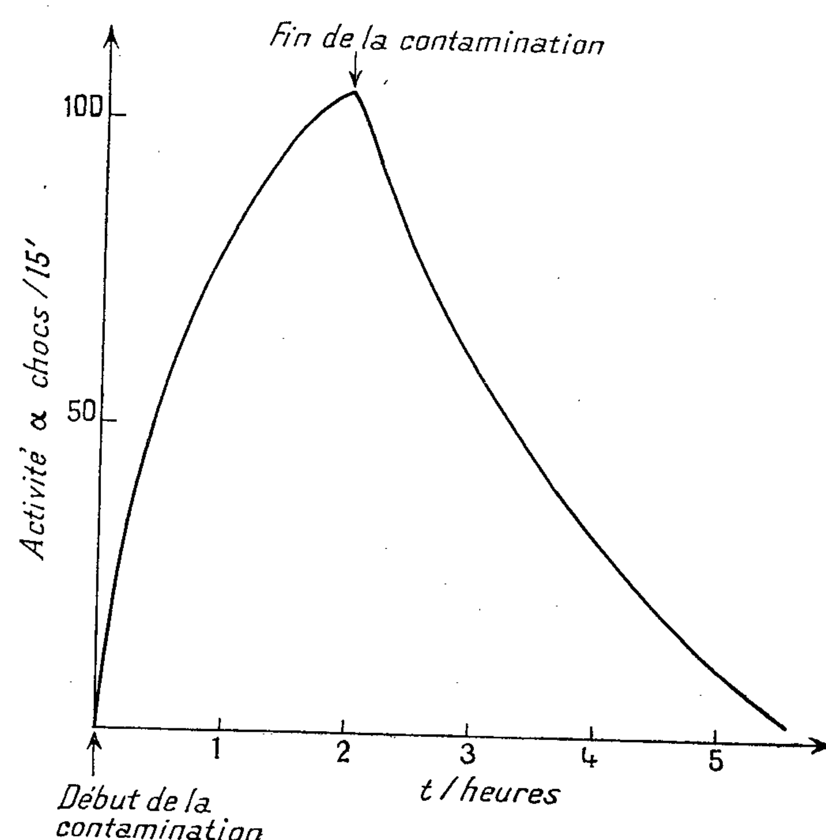


Fig. 2. — Activité α du sang d'un rat contaminé par le Radon.

Le compteur Geiger-Müller qui fonctionne en régime proportionnel est relié à un intégrateur C. E. A. Les impulsions comptées sur un enregistreur M. E. C. I. sont ensuite totalisées dans un intervalle de temps donné. Le rendement de l'ensemble de mesure est de 1,5 % pour des α de 5 à 6 MeV.

Le dispositif utilisé pour étudier le métabolisme du Radon 222 et de ses dérivés est applicable à des concentrations en émetteurs α de l'ordre de 1 μC/l d'air inhalé. Il permet de se libérer de la variation de bruit de fond provenant, soit du générateur d'aérosol, soit de la contamination de l'ensemble de l'animal.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

([1]) M. Michon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1789.

RADIOBIOLOGIE. — *Dispositif d'enregistrement de la radioactivité β sanguine chez le Rat.* Note (*) de M. **Georges Michon**, présentée par M. Robert Courrier.

On établit une dérivation sanguine sur une seule carotide et le sang traverse une ou deux cellules conçues de telle manière qu'un compteur Geiger-Müller à fenêtre mince détecte les particules émises par le sang. Le dispositif permet de détecter 10^{-3} μC/ml de sang pour un émetteur β d'énergie maximum 0,6 MeV. Il permet aussi l'enregistrement différentiel pour deux radioéléments dont les énergies de rayonnement sont différentes.

L'étude des phénomènes d'absorption intestinale du ^{90}Sr nous a conduits à suivre l'évolution au cours du temps de la radioactivité β du sang. Les dispositifs décrits dans la bibliographie (1), (2), (3) ne pouvaient convenir.

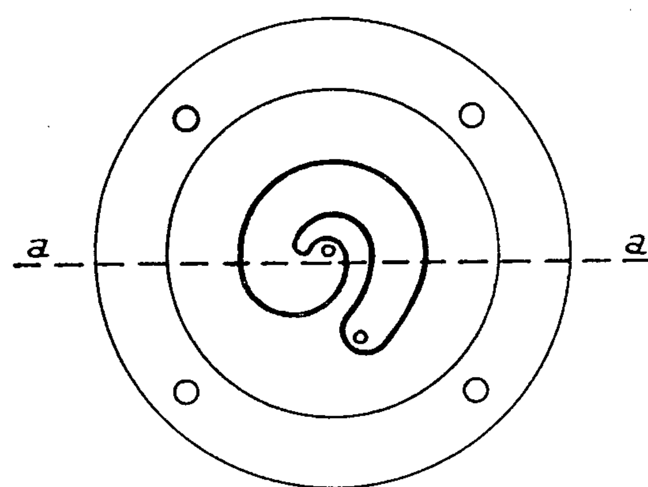




Fig. 1.

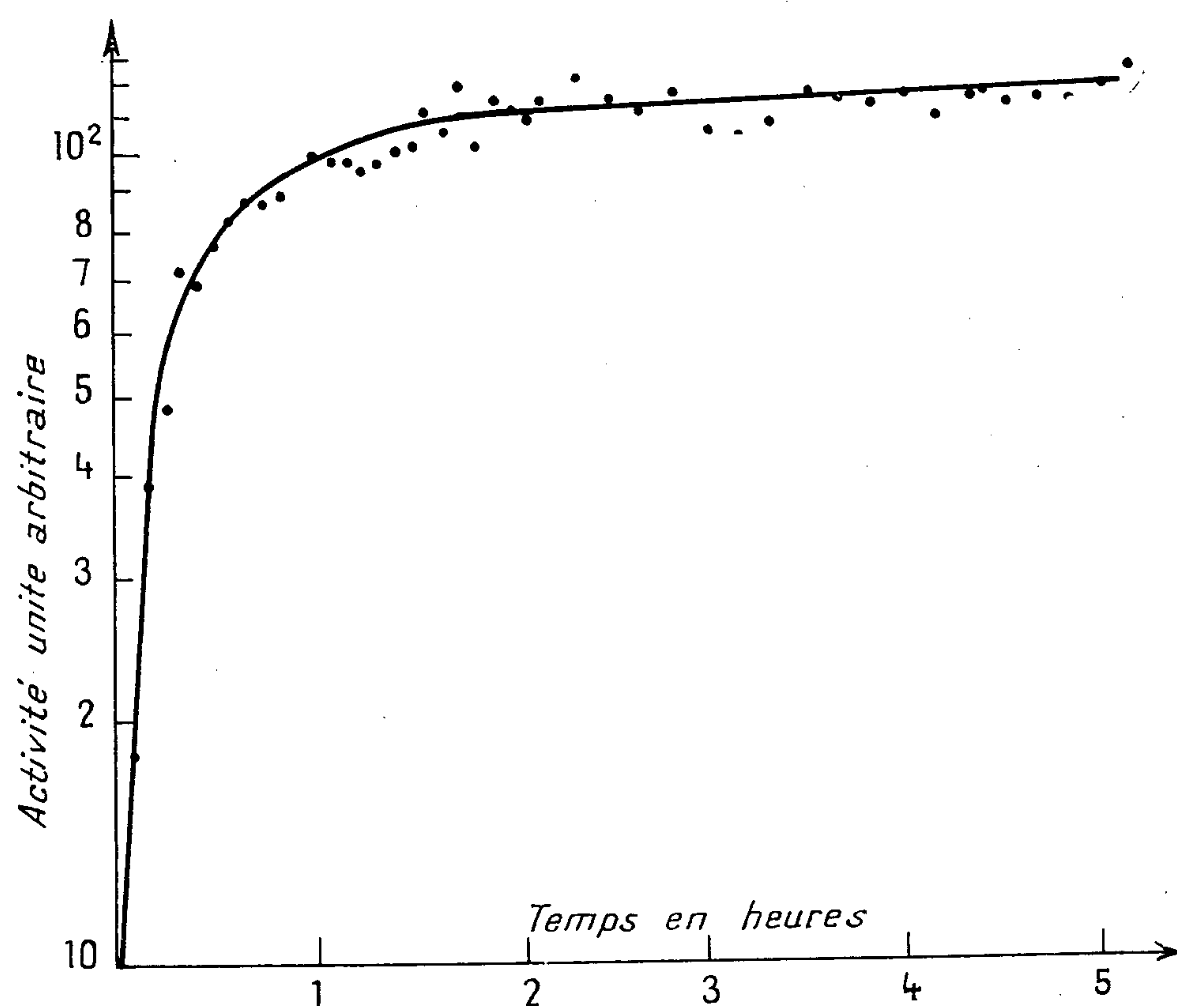


Fig. 2. — Évolution de la radioactivité sanguine ; administration orale de 50 µC de ^{90}Sr.

En effet, l'énergie maximum du rayonnement β du ^{90}Sr est de 0,6 MeV et le rendement de détection eût été trop faible. D'autre part, la mesure sur l'animal lui-même est trop peu précise. Nous avons réalisé une cellule fermée par une membrane aussi mince que possible dans laquelle le sang

s'écoule sous une faible épaisseur et offre une grande surface de détection.

La cellule (*fig.* 1) est constituée d'une gorge spirale fraisée dans un bloc d'acier inoxydable, fermée à sa face supérieure par une feuille de polyester de densité superficielle 0,8 mg/cm². L'étanchéité est assurée par un film de graisse siliconée et par serrage d'une seconde pièce métallique convenablement découpée pour libérer l'espace situé au-dessus de la gorge et recevoir un compteur cloche (fenêtre inférieure à 2 mg/cm²). Aux deux extrémités de la gorge deux tubulures permettent de raccorder des tubes qui assurent la circulation. L'écoulement du sang dans le circuit est facile et rapide. Sous la pression sanguine normale du Rat le volume de la cellule est de 1,050 ml.

Dans les conditions définies par cette cellule et par le compteur le rendement de comptage est de :

1,5 % pour un rayonnement de 0,6 MeV;

3,8 % pour un rayonnement de 1,3 MeV;

5,0 % pour un rayonnement de 2,2 MeV.

Les impulsions du compteur sont envoyées par un intégrateur de type classique sur un enregistreur potentiométrique. Avec l'appareillage dont nous disposons (intégrateur C. E. A. et enregistreur M. E. C. I.) et en tenant compte du bruit de fond du compteur protégé seulement par 5 mm de plomb nous pouvons détecter une activité de :

10^{-3} μC de ^{90}Sr par millilitre de sang;

3.10^{-4} μC de ^{90}Y par millilitre de sang.

La circulation sanguine est réalisée par dérivation de la carotide. Nous préférons cette technique à celle qui consiste à établir une dérivation carotido-jugulaire. En effet, chez le Rat la jugulaire est délicate à isoler, les risques de collapsus grands. D'autre part, on risque de surcharger inutilement la circulation pulmonaire. Sur la carotide, nous plaçons en amont une canule coudée à angle droit de 10/10ᵉ de millimètre de diamètre extérieur regardant vers le cœur et en aval une seconde canule identique regardant vers l'extrémité céphalique.

Le temps opératoire n'excède pas 10 à 15 mn. L'animal est très peu choqué et vit ainsi plusieurs heures. En intercalant dans cette circulation dérivée deux cellules identiques afin de pouvoir différencier ^{90}Sr et ^{90}Y par absorption du rayonnement, nous avons pu suivre le phénomène pendant plus de 6 h; cette durée d'expérience peut être prolongée.

A titre d'exemple, la figure 2, avec une échelle de temps plus courte que celle de l'enregistrement, montre l'évolution de la radioactivité sanguine d'un rat après administration par cathétérisme œsophagien, de 1 ml d'une solution de Cl^{90}Sr sans entraîneur d'activité 50 μC/ml.

Cette méthode permet d'aborder avec les émetteurs β d'énergie moyenne

et avec des activités peu élevées tous les problèmes physiologiques nécessitant l'étude continue de la concentration sanguine.

(*) Séance du 10 novembre 1958.
(1) Reiss et coll., *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 255.
(2) Morel et coll., *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 447.
(3) Bonet-Maury et coll., *UNESCO*/NS/RIC/208.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Précipité formé par certaines fractions de lévane de* Bacillus subtilis *avec le sérum humain.* Note de Mlle **Yvonne Joyeux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des fractions de lévane de poids moléculaire moyen, (50 000 et 150 000) ajoutées à du sérum humain, précipitent des lipoprotéines de faible densité.

Au cours de l'étude des propriétés antigéniques des lévanes, nous avons été amenés à examiner la réaction de sérums normaux avec des fractions de lévane dont les poids moléculaires (P. M.) s'étagent de plusieurs millions à quelques milliers (1), (2).

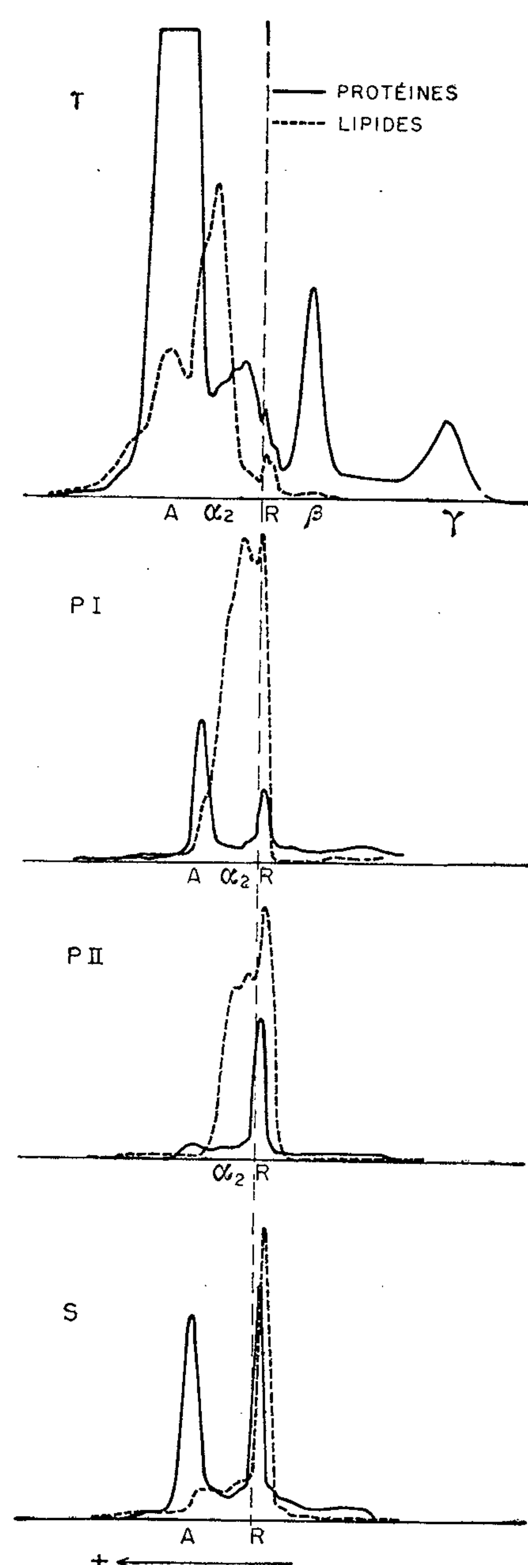
Nous avons observé que certaines fractions de lévane donnaient avec des sérums humains sans immunisation préalable une réaction de précipitation. Par la méthode du disque ou « ring-test » (dans un tube capillaire, le sérum est mis à la partie inférieure, la solution de lévane à 2 % est déposée à la partie supérieure, en contact avec le sérum, sans mélanger), nous avons constaté que sur 50 sérums examinés, 40 donnaient des réactions positives (anneau à l'interface) avec les fractions F_3 de P. M. 150 000 et F_4 de P. M. 50 000; les fractions de P. M. de 1 à plusieurs millions ainsi que le lévane natif ne donnaient pas d'anneau. On pouvait penser à la présence chez l'Homme d'anticorps naturels anti-lévanes, puisqu'un microorganisme, producteur de lévane : *Streptococcus salivarius*, est un saprophyte de la gorge, très répandu (3).

Pour vérifier le bien-fondé d'une telle hypothèse, nous avons utilisé la technique de Oudin (4), de diffusion simple en milieu gélosé (dans un tube capillaire de 6 cm de long, on superpose au sérum gélifié une solution de lévane à 2 %).

On observe à partir de l'interface, dans le sérum, une zone de précipitation continue sur 5 mm environ, sans frontière inférieure nette. Ce résultat n'est pas celui qu'on obtiendrait s'il y avait formation d'un précipité spécifique par réaction d'un anticorps-antilévane avec le lévane. Une telle réaction spécifique aurait donné une bande de précipité, avec une frontière inférieure plus nette; cette bande se serait déplacée vers le bas, laissant entre elle et l'interface une zone claire correspondant à l'inhibition par

excès d'antigène. Il ne s'agit donc pas d'une précipitation spécifique antigène-anticorps.

Nous nous sommes alors proposés de rechercher l'origine du précipité, obtenu avec les fractions de lévane, F_3 et F_4.



Courbes densitométriques des électrophorèses :
T, sérum humain sans lévane; PI, précipité non lavé obtenu avec sérum + lévane;
PII, précipité PI lavé; S, surnageant du précipité lavé.
R, réservoir; A, albumine; α_2, β, γ, globulines.

A 100 ml de sérum limpide, on ajoute 5 % de lévane. Le précipité se forme assez lentement, il est peu abondant. Après 24 à 48 h de séjour à + 4°, on centrifuge à 12 000 t/mn pendant 20 mn. Le précipité obtenu est dissout dans 2 à 3 ml d'une solution de ClNa à 9 °/₀₀, amenée à pH 8,5 par NaOH.

L'étude du précipité est effectuée au moyen de l'électrophorèse sur gélose [5]. La durée de l'électrophorèse est de 5 h avec une différence de

potentiel de 5 V/cm, un tampon au véronal sodique de pH 8,2 et de force ionique 0,05.

Pour chaque sérum on fait trois électrophorèses : une avec le sérum non additionné de lévane, une autre avec la solution du précipité, une troisième avec le surnageant après séparation du précipité. On prépare deux plaques pour chaque échantillon; l'une sera colorée à l'amidoschwarz pour la révélation des protéines, l'autre au Noir Soudan pour la révélation des lipides. L'intensité de la coloration est déterminée à l'aide d'un photodensitomètre (6), (7). On obtient en fonction de la distance parcourue, des courbes qu'on peut interpréter ainsi :

Le surnageant contient qualitativement les mêmes fractions de protéines et de lipides que le sérum sans lévane; on n'observe pas de différence quantitative appréciable.

Le précipité contient des lipoprotéines de faible densité, migrant en gélose comme les α_2-globulines, et de l'albumine. L'albumine est-elle un constituant du précipité ou est-elle simplement adsorbée au cours de la précipitation ? Pour nous en rendre compte, nous avons lavé le précipité avec une solution de lévane à 5 % dans ClNa à 9 ‰, pH 5. Après lavage, le précipité est centrifugé puis redissout dans 2 à 3 ml d'une solution de ClNa à 9 ‰, pH 8,5. On constate (cf. *fig.*) que l'albumine passe en solution dans le liquide de lavage, cependant que les lipropotéines de faible densité constituent le précipité.

Nous avons vérifié l'identité de la fraction sérique contenue dans le précipité par le dosage du cholestérol et des phospholipides. Le rapport cholestérol/phospholipides est égal à 1,2. Il correspond bien à la constitution des lipoprotéines de faible densité, lipoprotéines pour lesquelles ce rapport est supérieur à 1 dans le sérum humain.

La quantité de lipides précipités par les lévanes F_3 ou F_4 est cependant faible : elle représente 2 à 3 % des lipides totaux du sérum, dans les conditions expérimentales décrites.

Cette précipitation des lipoprotéines de faible densité que nous obtenons en mettant en présence le lévane avec le sérum, s'apparente aux résultats que Burstein et coll. (8), (9), (10), (11) et Bernfeld et coll. (12) obtiennent avec divers polymères, ionisés ou non : sulfate de dextrane, héparine et polyvinylpyrrolidone.

(1) R. Dedonder, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 863.
(2) R. Dedonder et P. Slizewicz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 875.
(3) P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 11.
(4) J. Oudin, *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 30.
(5) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.
(6) J. Uriel, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 234.
(7) J. Uriel, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 384.

([8]) M. Burstein et J. Samaille, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 664.
([9]) M. Burstein, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527.
([10]) M. Burstein, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3189.
([11]) M. Burstein et J. Oudin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2187.
([12]) P. Bernfeld, V. M. Donahu et M. E. Berkowitz, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 51.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Évolution de la concentration du virus de la Mosaïque du Tabac en fonction des constituants biochimiques cellulaires, au cours de la croissance de tissus de Tabacs cultivés* in vitro. Note de M. **Léon Hirth**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le titrage des constituants biochimiques cellulaires au cours de la croissance des cultures de tissus accoutumés de Tabac, fait apparaître une richesse remarquable de ces tissus en ADN par rapport aux autres constituants biochimiques. Si les cultures contiennent du virus de la Mosaïque du Tabac, un antagonisme entre la multiplication du virus et la synthèse des protéines et des acides ribonucléiques apparaît.

Hirth et Segretain ([1]) ont mis en évidence un antagonisme entre la multiplication du virus et la multiplication des cellules au cours de la croissance des cultures de tissus de Crown-Gall de Tabac. Le problème a été repris en liaison avec l'évolution des constituants biochimiques cellulaires : azote protéique (NP), azote soluble (NS), acides ribonucléiques (ARN) et acides désoxyribonucléiques (ADN).

Des cultures de tissus accoutumés (anergiés) de Tabac ont été obtenues à partir de Tabac de la variété P 19 de Bergerac, cultivés dans la serre de l'Institut Pasteur, en s'inspirant des procédés employés par Morel ([2]) et des remarques faites dans un Mémoire fondamental par Gautheret ([3]) au sujet des phénomènes d'anergie. Des souches de tissus virosés et non virosés ont été obtenues et aucune différence d'aspect ou de comportement n'a jamais été constatée entre elles. Les souches obtenues ont été cultivées sur un milieu à base de milieu de Knop au 1/2 contenant de l'aneurine à la concentration de 10^{-6}, du chlorhydrate de cystéine à 10^{-5}, 10 gouttes de solution de Berthelot par litre, 3,5 % de saccharose et 12 g de gélose par litre. La croissance et les constituants biochimiques cellulaires ont été évalués aux intervalles indiqués par les figures 1 et 2. Au moment de leur utilisation, les colonies virosées ou non, sont pesées afin d'apprécier leur croissance; les constituants biochimiques cellulaires et éventuellement le virus sont évalués. En vue de ces titrages, les cultures sont finement broyées en présence d'eau distillée, le broyat est ramené à 10 ml pour chaque lot, et des parties aliquotes sont prélevées. Les protéines sont précipitées par l'alcool à 70 %; après centrifugation, le précipité est minéralisé et l'azote

qu'il contient évalué par la méthode de Kjeldhal; l'NS est titré dans le surnageant. Le dosage des ARN et des ADN est effectué suivant la technique de Ogur et Rosen ([4]). Le virus est extrait des jus après chauffage à 60° par deux ultracentrifugations alternant avec deux centrifugations à basse vitesse; il est titré spectrophotométriquement. La figure 1 montre

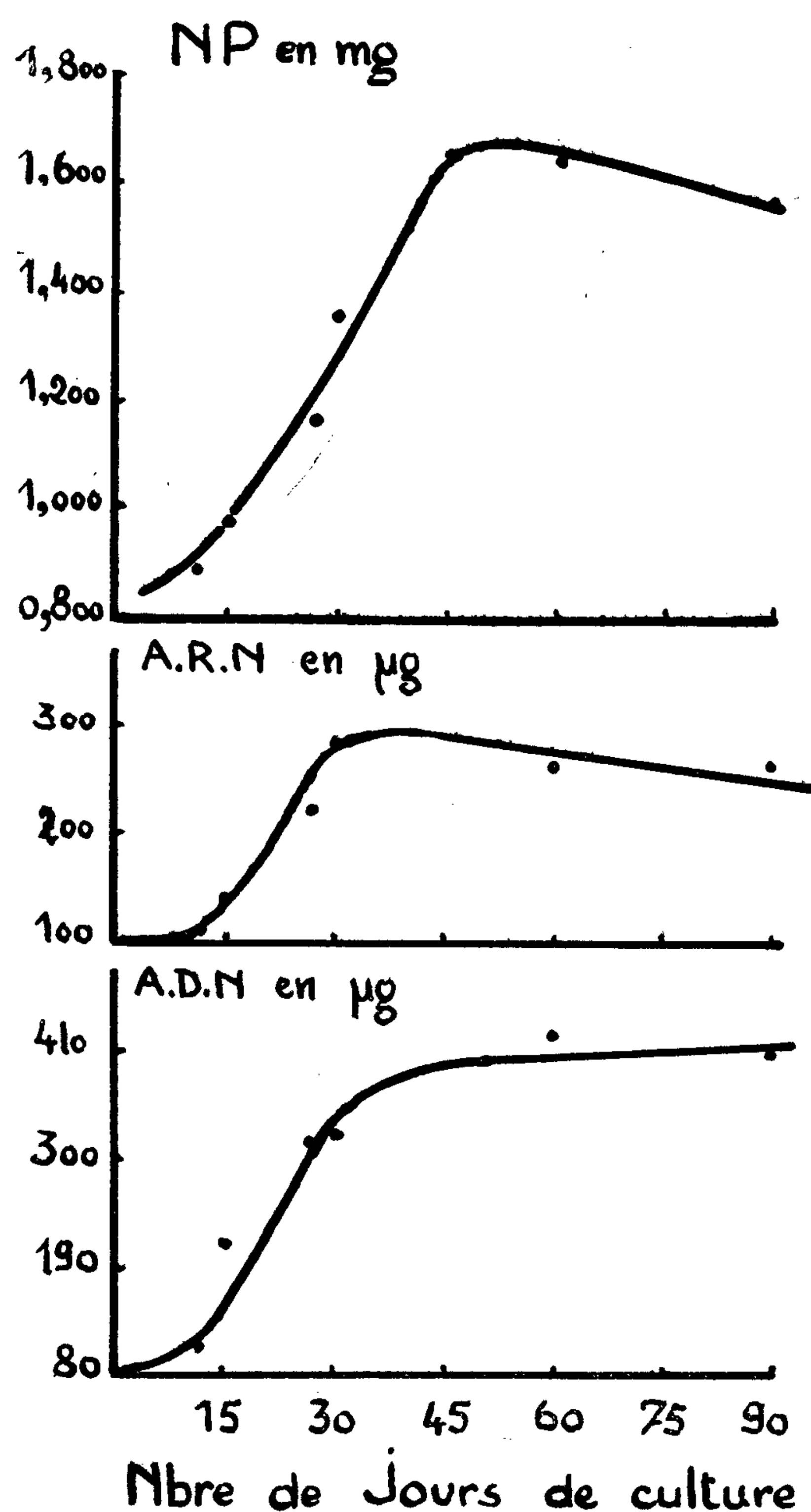


Fig. 1.

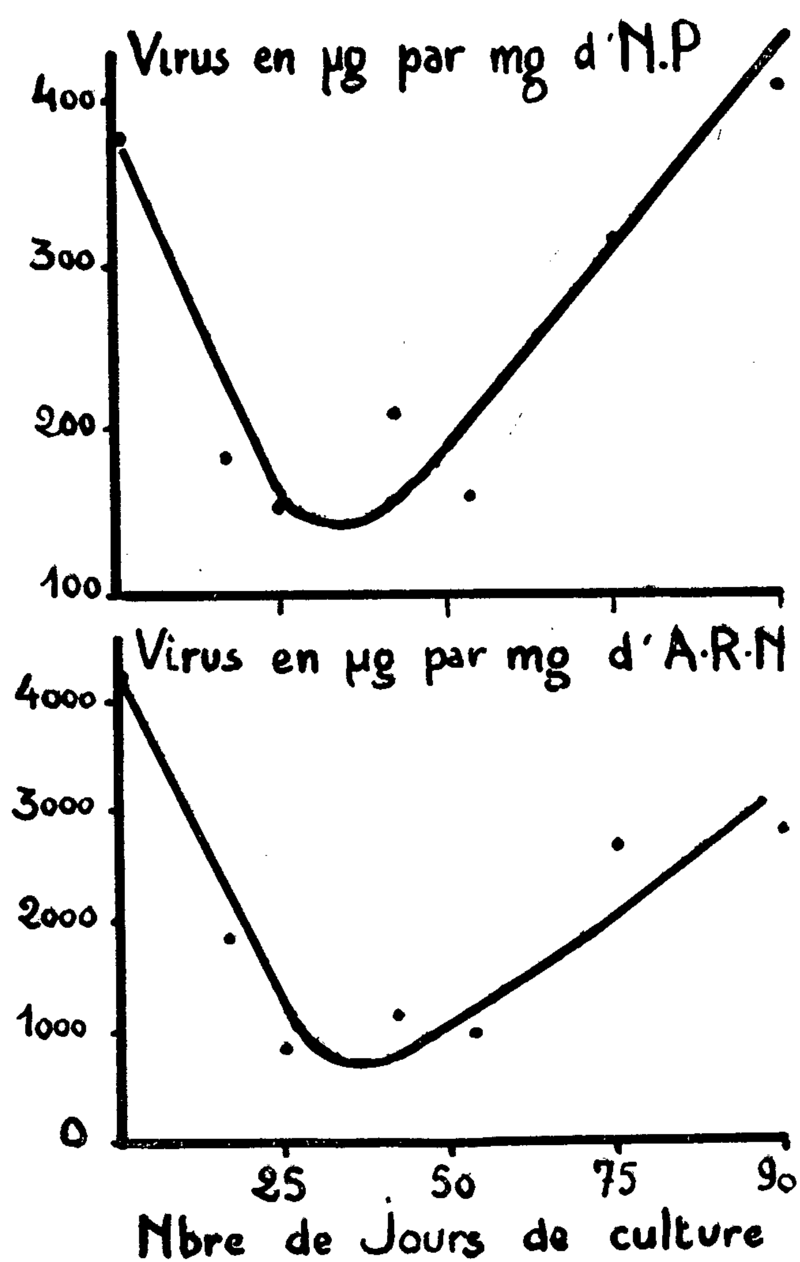


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de l'NP. des ARN et des ADN d'une colonie de tissus accoutumés de Tabac, au cours de la croissance.

Fig. 2. — Évolution de la teneur en VMT exprimée en fonction de l'NP et des ARN d'une colonie de tissus accoutumés de Tabac, au cours de la croissance.

l'évolution des constituants biochimiques au cours de la croissance de cultures de tissus de Tabac accoutumés, non virosés.

La figure 2 indique l'évolution de la teneur en VMT de cultures de tissus de Tabac accoutumés virosés, en fonction des constituants biochimiques cellulaires au cours de la croissance.

Les figures 1 et 2 appellent les remarques suivantes :

1° Au cours de la croissance des cultures de tissus, les constituants biochimiques envisagés présentent une phase de synthèse active, suivie d'une phase de stabilisation, voire d'une lyse plus ou moins considérable et ceci alors même que la croissance pondérale continue;

2° Il existe entre la synthèse des divers facteurs envisagés un décalage dans le temps qui implique une dépendance de ces substances les unes par rapport aux autres. En effet, la synthèse des protéines est arrêtée alors que la croissance pondérale est encore active; il en est de même des ARN par rapport à l'NP et des ADN en fonction des ARN;

3° Le rapport ARN/ADN est plus petit que 1 et fait ainsi apparaître une richesse relative en ADN des tissus de Tabac cultivés *in vitro*; ce fait est à opposer à ce que l'on constate habituellement dans les tissus animaux et chez les bactéries; dans les feuilles de Tabac, nous avons vérifié que ce rapport variait entre 4 et 5;

4° Dans les cultures de Tabac virosées, la teneur en VMT des colonies en fonction de l'NP varie au cours de la croissance et cette variation fait apparaître un antagonisme entre la synthèse des protéines et celle du virus;

5° La teneur des colonies de tissus en virus, exprimée en fonction des ARN donne des résultats voisins de ceux obtenus avec l'NP, mais le minimum de la courbe est atteint plus rapidement;

6° Le pourcentage du virus par rapport aux protéines totales des cultures est de l'ordre de 2 à 4 %. Des pourcentages aussi faibles sont trouvés en ce qui concerne les acides nucléiques. Dans ces conditions, il n'apparaît pas de différences significatives dans le comportement des colonies virosées et saines;

7° Lorsque le VMT se multiplie, à l'obscurité, dans des disques de feuilles dans des conditions analogues à celles décrites dans une précédente Note (5), on constate qu'il y a deux à trois fois plus de virus par milligramme d'NP que dans les cultures de tissus; il en est de même en ce qui concerne les ARN.

Ces résultats montrent que le protoplasme des cultures de tissus de Tabac a un pouvoir de synthèse vis-à-vis du VMT sensiblement moindre que celui des feuilles de la même plante.

(1) L. Hirth et G. Segretain, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 523.
(2) G. Morel, *Ann. Epiphyties*, nouv. série, 14, mém. 5, I, 1948, p. 112.
(3) R.-J. Gautheret, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 1108.
(4) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.
(5) L. Hirth, R. Galzy et P. Slizewicz, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 258.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.*)

IMMUNOLOGIE. — *Modalités de la sensibilisation passive des organes isolés en survie, à l'aide d'anticorps du type précipitant,* in vitro. Note de MM. **Bernard N. Halpern, Panayotis Liacopoulos,** Mme **Monique Liacopoulos-Briot** et M. **Ruben Binaghi,** présentée par M. Robert Courrier.

Il existe une relation linéaire entre la concentration en anticorps et l'inverse du carré du temps de contact. La concentration d'anticorps nécessaire pour obtenir une sensibilisation identique varie en fonction du carré de la température. L'influence du pH est négligeable, sauf si l'on utilise l'acide carbonique qui inhibe la fixation des anticorps. Les γ-globulines empêchent, la sensibilisation mais non pas la sérumalbumine.

La mise en contact *in vitro* d'organes à muscles lisses provenant d'un cobaye normal avec un immunsérum de lapin, confère à l'organe une sensibilisation spécifique à l'égard de l'antigène avec lequel l'animal donneur de sérum a été immunisé ([1]), ([2]). Cette réaction est spécifique.

Nous rapportons ici des données nouvelles qui précisent les modalités de la sensibilisation passive de l'organe en survie et les divers facteurs qui sont susceptibles de l'influencer.

Technique. — Dans tous les essais nous avons utilisé un sérum titré de lapin antiovalbumine de poule et, comme organe réactif, l'iléon de cobaye maintenu en survie dans une solution de Tyrode. Dans les essais où une des conditions expérimentales a été volontairement modifiée, des expériences témoins ont été menées dans les conditions standard avec des fragments adjacents du même organe.

Résultats. — 1. *Relation entre la concentration en anticorps et l'intensité de la contraction.* — En variant les concentrations du milieu de survie en anticorps dans une gamme allant de 0,5 μg d'azote à 8 μg d'azote par millilitre, tout en maintenant constantes les autres conditions, il a été constaté que l'intensité de la contraction de l'organe est, dans les limites des doses explorées, fonction de la teneur en anticorps.

2. *Relation entre la concentration en anticorps et la durée de contact.* — Nous avons établi le temps de contact nécessaire pour obtenir une sensibilisation identique de l'organe (période de latence) en variant les concentrations en anticorps du milieu de survie. Il ressort de ces essais qu'il existe, dans les limites des doses explorées, une relation linéaire entre la concentration en anticorps et l'inverse du carré du temps de contact.

5. *Influence de la température sur la vitesse de la sensibilisation.* — Nous avons établi les concentrations en anticorps nécessaires pour obtenir une réponse identique à l'addition de l'antigène en variant la température du milieu de contact. Dans les limites de température allant de 10 à 37° C, on observe que la concentration en anticorps varie en fonction du carré

de la température. Au-dessus et au-dessous de ces limites, la sensibilisation suit une cinétique plus complexe.

4. *Influence du* pH *sur le processus de sensibilisation.* — Les variations du pH du milieu ont été réalisées, soit par les modifications du tampon acide maléique/maléate de soude, soit par barbotage de CO_2 dans une solution de Tyrode contenant 125 mg/l de bicarbonate de soude.

Dans le premier cas (tampon au maléate) des modifications du pH allant jusqu'à 5,2 n'ont guère influencé le processus de sensibilisation. Par contre, l'abaissement du pH, lors de l'emploi du tampon bicarbonaté, détermine une diminution sensible du taux de fixation des anticorps.

5. *Influence de la présence d'autres protéines plasmatiques sur le processus de la sensibilisation.* — Le plasma homologue ou hétérologue, substitué à la solution de Tyrode, ainsi que les γ-globulines introduites à des concentrations adéquates dans la solution de Tyrode, exercent une action inhibitrice sur la fixation des anticorps. Dans les mêmes conditions, la sérumalbumine est sans effet.

6. *Processus de désensibilisation.* — Des tentatives ont été faites pour « désensibiliser » des organes sur lesquels des anticorps ont été préalablement fixés.

Il s'avère que les lavages de l'organe avec une solution de Tyrode, répétés jusqu'à 120 fois, ne modifient pas sa réactivité à l'antigène. Par contre, la mise de l'organe sensibilisé en présence de plasma sanguin ou de γ-globulines, pendant une durée convenable, atténue ou annule sa réaction *spécifique* à l'antigène.

(1) P. HARTLEY, *Int. Congress Microbiol.*, 3, 1939, p. 343.

(2) PASTEUR VALLERY-RADOT, B. N. HALPERN, P. BLAMOUTIER, C. BIOZZI et B. BENACERRAF, 3e *Congrès Européen d'Allergie*, 1, 1953, p. 5.

(*Centre de Recherches Allergiques de l'Association Claude Bernard et C. N. R. S., Hôpital Broussais, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Action du formol et de la chaleur sur les propriétés immunologiques de l'ovalbumine : Anaphylaxie chez le Cobaye.* Note de M. **JEAN-JACQUES PÉREZ** et Mlle **CÉCILE SERGENT**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'ovalbumine ainsi traitée perd sa spécificité d'origine et acquiert une nouvelle spécificité immunologique, mais elle a un faible pouvoir sensibilisant et déchaînant.

Le traitement — dans des conditions données (1) — de l'ovalbumine cristallisée, par le formol et la chaleur, entraîne un changement complet

de la spécificité immunologique. En effet, des immunsérums de Lapin anti-ovalbumine ne précipitent pas avec l'ovalbumine formolée et chauffée (O. F. C.) et, inversement, des immunsérums anti-O. F. C. ne précipitent pas avec l'ovalbumine [2].

Nous avons examiné si ce changement de spécificité pouvait également être mis en évidence par l'anaphylaxie chez le Cobaye. Pour cela :

1° Des cobayes ont été préparés par une injection sous-cutanée de 0,20 ml d'une solution d'ovalbumine à 5 %. On constate, 21 jours après, que tous les animaux sont sensibles à une injection intraveineuse déchaînante d'ovalbumine : 95 % des animaux ont des crises mortelles et 5 % des crises violentes non mortelles. Les animaux sensibilisés à l'ovalbumine sont également sensibles à l'ovalbumine formolée. Le pourcentage des crises mortelles est cependant un peu moins élevé. Par contre, aucun animal sensibilisé avec de l'ovalbumine ne s'est montré sensible à une injection déchaînante d'O. F. C., même si l'on injecte des quantités d'O. F. C. 10 ou 20 fois supérieures à celles d'ovalbumine qui provoquent des chocs mortels. En outre si, une demi-heure après l'injection d'O. F. C., on injecte de l'ovalbumine, l'animal a un choc anaphylactique mortel ou violent : l'injection d'O. F. C. à des animaux sensibilisés avec de l'ovalbumine ne les désensibilise pas à l'ovalbumine. Donc, les animaux sensibilisés avec de l'ovalbumine sont sensibles à l'ovalbumine et à l'ovalbumine formolée, mais ne sont pas sensibles à l'O. F. C.

2° Des cobayes préparés avec deux injections sous-cutanées d'O. F. C. à quatre jours d'intervalle [3], sont insensibles à une injection déchaînante d'ovalbumine ou d'ovalbumine formolée. Ils sont peu sensibles à une injection déchaînante d'O. F. C. : sur un ensemble de deux lots — 40 animaux au total — 45 % n'ont pas eu de crise, 50 % ont eu des crises faibles, mais, cependant, caractéristiques et 5 % des crises assez fortes dont les animaux se sont remis complètement et rapidement (l'intensité des crises n'est pas en rapport direct avec la quantité injectée pour le déclenchement).

Ces résultats sont parallèles à ceux obtenus par l'étude des réactions de précipitation des immunsérums de Lapin : le traitement de l'ovalbumine par le formol n'entraîne pas de changement de spécificité immunologique; le chauffage de l'ovalbumine formolée entraîne un changement complet de spécificité [2].

Que les animaux préparés avec de l'O. F. C. ne présentent jamais de crises violentes par l'injection déchaînante d'O. F. C. provient certainement — en partie au moins — du fait que l'O. F. C. a un faible pouvoir antigénique et que les animaux sont donc peu ou pas sensibilisés par cet antigène. La faible antigénicité de l'O. F. C. se traduit d'ailleurs aussi, nous l'avons vu, par la difficulté d'obtenir, chez le Lapin, des immun-

sérums riches en anticorps précipitants et par l'impossibilité de sensibiliser les cobayes avec une seule injection préparante. Cependant, la faible antigénicité de l'O. F. C. ne suffit peut-être pas à expliquer que les cobayes préparés avec de l'O. F. C. ne réagissent que peu ou pas à l'injection déchaînante d'O. F. C. On peut penser que le pouvoir déchaînant de l'O. F. C. est aussi en cause. L'expérience suivante paraît confirmer cette hypothèse : on sensibilise passivement des cobayes contre de l'ovalbumine en leur injectant — par voie intraveineuse — de 0,05 à 0,08 mg d'anticorps (exprimé en azote) de Lapin anti-ovalbumine. Puis, 24 h plus tard, on leur injecte — toujours par voie intraveineuse — des quantités d'ovalbumine correspondant à celles de la zone d'excès d'antigène, quantités calculées d'après les courbes de précipitation quantitative. Presque tous les animaux ont des chocs anaphylactiques dont 90 % sont mortels. Par contre, si l'on sensibilise passivement — dans les mêmes conditions — des cobayes avec des anticorps de Lapin anti-O. F. C. et qu'on leur injecte ensuite de l'O. F. C. en quantités calculées comme précédemment, on constate que presque la moitié des animaux n'ont pas de choc et que les autres ont seulement des chocs très faibles, exactement comme dans le cas de la sensibilisation directe par l'O. F. C. Il semble donc bien que le pouvoir déchaînant ait joué un rôle car, dans ces expériences, les mêmes quantités d'anticorps anti-ovalbumine ou anti-O. F. C. ont pu prendre part, *in vivo*, à la réaction antigène-anticorps. Plusieurs explications peuvent être données du faible pouvoir déchaînant de l'O. F. C. La plus simple est de faire intervenir le facteur vitesse de la réaction entre l'antigène et l'anticorps. En effet, *in vitro*, la réaction de l'ovalbumine avec l'anticorps homologue est beaucoup plus rapide que celle de l'O. F. C. avec l'anticorps homologue, toutes choses égales d'ailleurs. Or, il est naturel de penser que la rapidité de l'union entre l'antigène et l'anticorps conditionne l'intensité de la crise anaphylactique : la crise étant d'autant plus intense que cette union est plus rapide. Nous avions déjà eu, dans un autre cas ([4]), à envisager l'importance du facteur vitesse et c'est ce qui nous incline à lui attribuer, ici encore, une influence particulière dans le phénomène.

En résumé, l'étude de l'anaphylaxie chez le Cobaye montre, comme celle de l'immunisation chez le Lapin, que le traitement de l'ovalbumine par le formol et la chaleur entraîne un changement complet de la spécificité immunologique. On observe, en outre, que non seulement le pouvoir sensibilisant est diminué, mais, aussi, le pouvoir déchaînant.

([1]) La solution à 5 % d'ovalbumine cristallisée neutre et isotonique est additionnée de formol de façon à réaliser une concentration de 0,25 %. Le mélange est neutralisé à pH 7 avec de la soude. Après 16 h à la température du laboratoire, on ajuste le pH à 7,3, puis on chauffe 3 mn au bain-marie bouillant et l'on ajuste à nouveau à pH 7,3. L'ovalbumine est ensuite chauffée plusieurs heures à 100°.

(2) J.-J. Pérez et C. Sergent, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3128.

(3) Une seule injection préparante est insuffisante pour sensibiliser les animaux, comme dans le cas de la sérumalbumine formolée-chauffée.

(4) J.-J. Pérez, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1252.

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect virusal dans les tissus tumoraux de souris atteintes de leucémie spontanée.* Note MM. **Wilhelm Bernhard** et **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'examen au microscope électronique de rates, de ganglions lymphatiques, de thymus et de tumeurs parotidiennes, provenant de souris leucémiques a permis la mise en évidence de trois différents types de particules semblables à celles trouvées dans des tumeurs à virus variées.

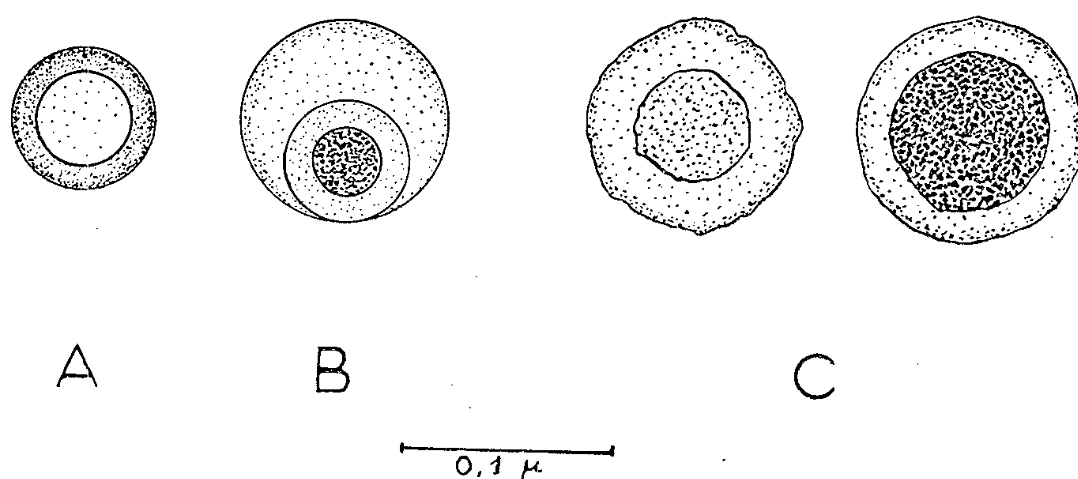
Les tissus infiltrés par des cellules leucémiques et des tumeurs de la parotide provenant de 16 animaux de l'élevage I. P., des souches AkR et XVII, tous atteints de lymphomatose spontanée en pleine évolution ont été fixés à l'acide osmique à 2 %, inclus au méthacrylate de butyle selon la technique habituelle et ensuite examinés au microscope électronique en coupe ultrafine. L'examen répété de ces préparations, intéressant des régions diverses des tissus, a permis de montrer dans 9 cas sur 16 des particules dont la taille et l'ultrastructure suggèrent une origine virusale. Dans les mêmes organes de souris de contrôle normales provenant de 25 animaux des souches C3H, C3H (f), AkR, XLII et I. C. des particules morphologiquement identiques à celles trouvées dans les leucoses n'ont été retrouvées que chez un seul animal (AkR).

On rencontre ces éléments de préférence dans les espaces intercellulaires, soit en nombre abondant (*fig.* 1 et 2), soit dispersés çà et là en petits groupes adhérents à la membrane cellulaire. Bien plus rarement, ces particules se trouvent en amas localisés à l'intérieur du cytoplasme, observation qui peut sans doute être mise en rapport avec celle faite au microscope optique montrant l'existence dans ces mêmes cellules d'inclusions cytoplasmiques Feulgen-positives (1). Il n'y en a jamais dans le noyau. On peut également observer un phénomène de bourgeonnement tout à fait anormal à la surface de certaines cellules de tissus riches en particules (*fig.* 4), images qui révèlent peut-être un passage de particules intracellulaires vers l'extérieur et qui démontrent en tout cas l'importance de la surface cellulaire dans le processus de leur formation. La richesse en particules des différents organes leucémiques prélevés chez le même animal peut être extrêmement variable.

Examinées à un plus fort grossissement ces particules révèlent les détails de leur ultrastructure, permettant ainsi une classification en trois groupes

nettement distincts (*voir* dessin schématique). Le premier est composé d'éléments d'un diamètre de 75 mμ environ; formés de deux membranes concentriques, ils offrent l'aspect de « doughnuts », et sont indiscernables des particules virus intracytoplasmiques du type A, décrites dans les tumeurs mammaires de la Souris ([2]), ([3]), ([5]). Mais à l'opposé de celles-ci, ils se trouvent le plus souvent attachés à la surface cellulaire (*fig.* 4) ou dispersés dans les espaces intercellulaires (*fig.* 3 et 5).

Une deuxième catégorie de particules jusqu'ici exclusivement rencontrées dans les espaces intercellulaires des tumeurs parotidiennes, semblent morphologiquement identiques aux particules extracellulaires du type B mises en évidence dans les tumeurs mammaires de souris ([2]), ([3]), ([5]). Elles sont constituées d'une membrane simple renfermant un nucléoïde dense qui se trouve presque toujours en position excentrique. Ce nucléoïde est lui-même entouré d'une zone claire délimitée par une mince membrane.



Dessin schématique représentant les trois différents types de particules trouvées dans les tissus leucémiques de la souris. Les deux particules du type C représentant des extrêmes; il existe de nombreux types intermédiaires.

Le diamètre de ces éléments varie de 80 à 110 mμ. Le nucléoïde mesure environ 30 à 40 mμ de diamètre (*fig.* 6).

Un troisième groupe de particules, appelé ici type C, est composé d'éléments très polymorphes. Leur taille varie considérablement allant de 60 à 150 mμ de diamètre. Une membrane externe entoure un volumineux nucléoïde central, lui-même délimité par une mince membrane; la densité et la taille de ces nucléoïdes sont très variables; dans de nombreuses particules ils tendent même à disparaître partiellement ou totalement. Dans ce dernier cas, il ne subsiste que les membranes externes et internes aux contours irréguliers, délimitant des particules vidées de leur contenu (*fig.* 2).

Les éléments polymorphes du type C ont été rarement trouvés dans le cytoplasme et plus souvent dans les espaces intercellulaires. Ils étaient beaucoup plus nombreux dans notre matériel que les types A et B.

Quelle est la signification de ces particules ? Étant donné que leur

morphologie est très semblable à celle de certains virusn bien conus [2], on peut d'abord admettre qu'il s'agit de particules virusales. On ne peut, *a priori*, écarter l'hypothèse que les cellules néoplasiques ont été infectées secondairement par des virus non spécifiques, mais leur présence dans les tissus de souris atteintes de leucoses spontanées, transmissibles par filtrat sur des souris nouveau-nées [6], [7] peut suggérer qu'il s'agit des agents spécifiques de cette maladie. Plusieurs faits viennent à l'appui de cette hypothèse. Dmochowski et Grey [4], [5] ont montré des micrographies électroniques de virus dans les leucémies spontanées de souris AkR et C 58 contenant de nombreuses particules mal définies, mais vraisemblablement du type C. Récemment, Graffi et coll. [8] ont mis en évidence des éléments du type A dans une leucémie myéloblastique filtrable de la Souris. Enfin, de Harven et Friend [9] ont trouvé des particules A et C dans la leucémie transmissible par filtrat des souches Swiss et DBA/2. Des éléments du type C ont été trouvés dans des extraits infectieux de tissus leucémiques, mais ils étaient absents dans les extraits inactifs de contrôles normaux. La présence d'éléments virusaux semblables chez des souris atteintes de leucémies spontanées [4], [5] ou provoquées [8], [9] de formes très variées, est donc confirmée par cette étude. Seules des recherches quantitatives pourraient identifier avec certitude l'agent spécifique de cette maladie aux particules décrites ci-dessus.

Les rapports entre les types A, B et C seront à préciser, mais il paraît acquis que B ne représente qu'une forme plus évoluée de A. Les formes variées du type C ne sont peut-être que des éléments altérés des types A ou B. On peut également admettre la coexistence de deux familles de virus biologiquement et morphologiquement distinctes. Il est du plus haut intérêt que des particules identiques à celles décrites ci-dessus aient été trouvées dans d'autres affections néoplasiques du même animal [2]. Leur présence exceptionnelle dans des contrôles normaux n'est pas considérée comme un argument infirmant l'hypothèse de leur rôle cancérigène.

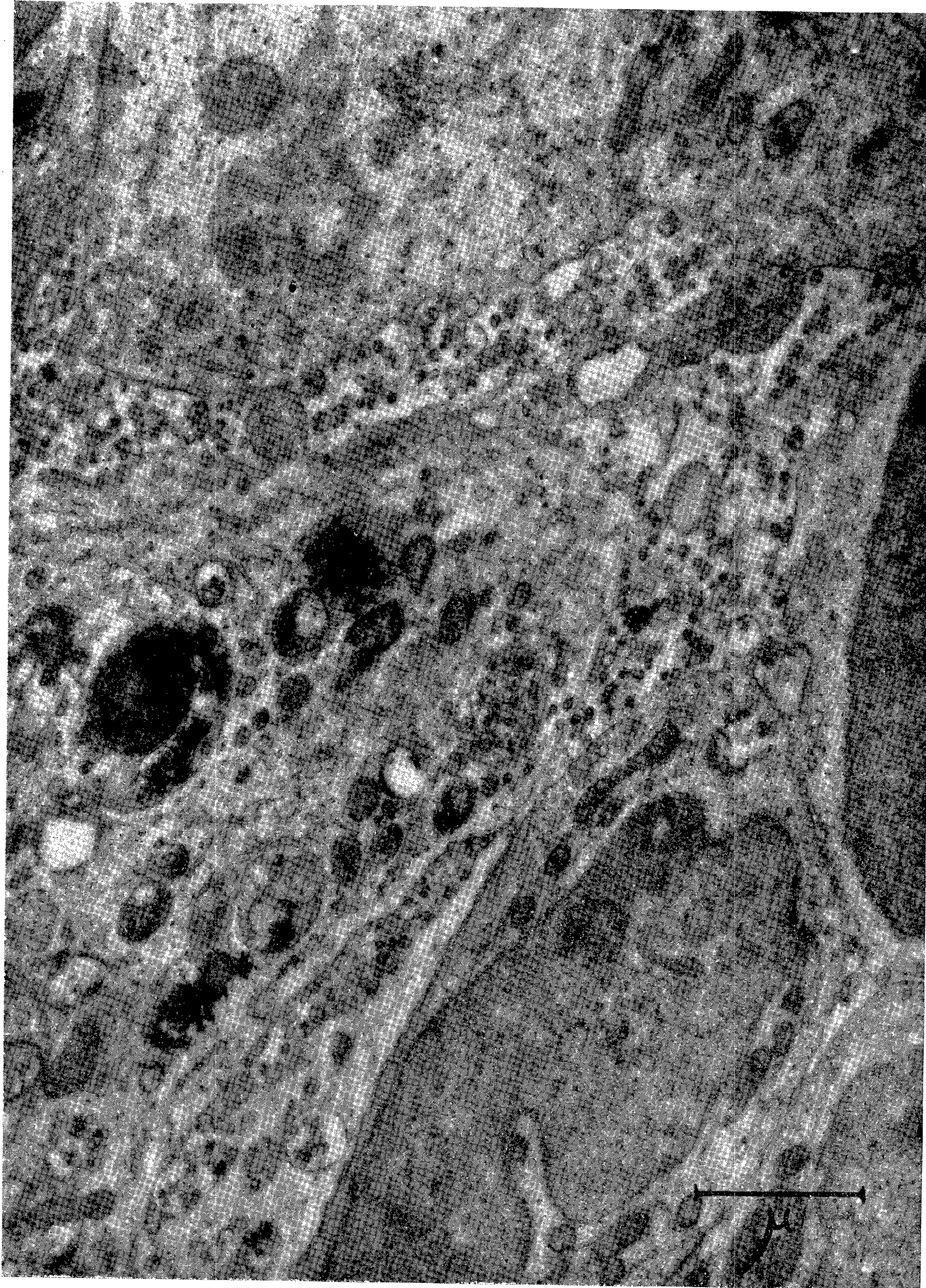
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Thymus de souris leucémique. Les espaces intercellulaires sont remplis d'un grand nombre de particules d'aspect polymorphe. A gauche, inclusions diverses dans une cellule macrophagique. (G × 25 000.)

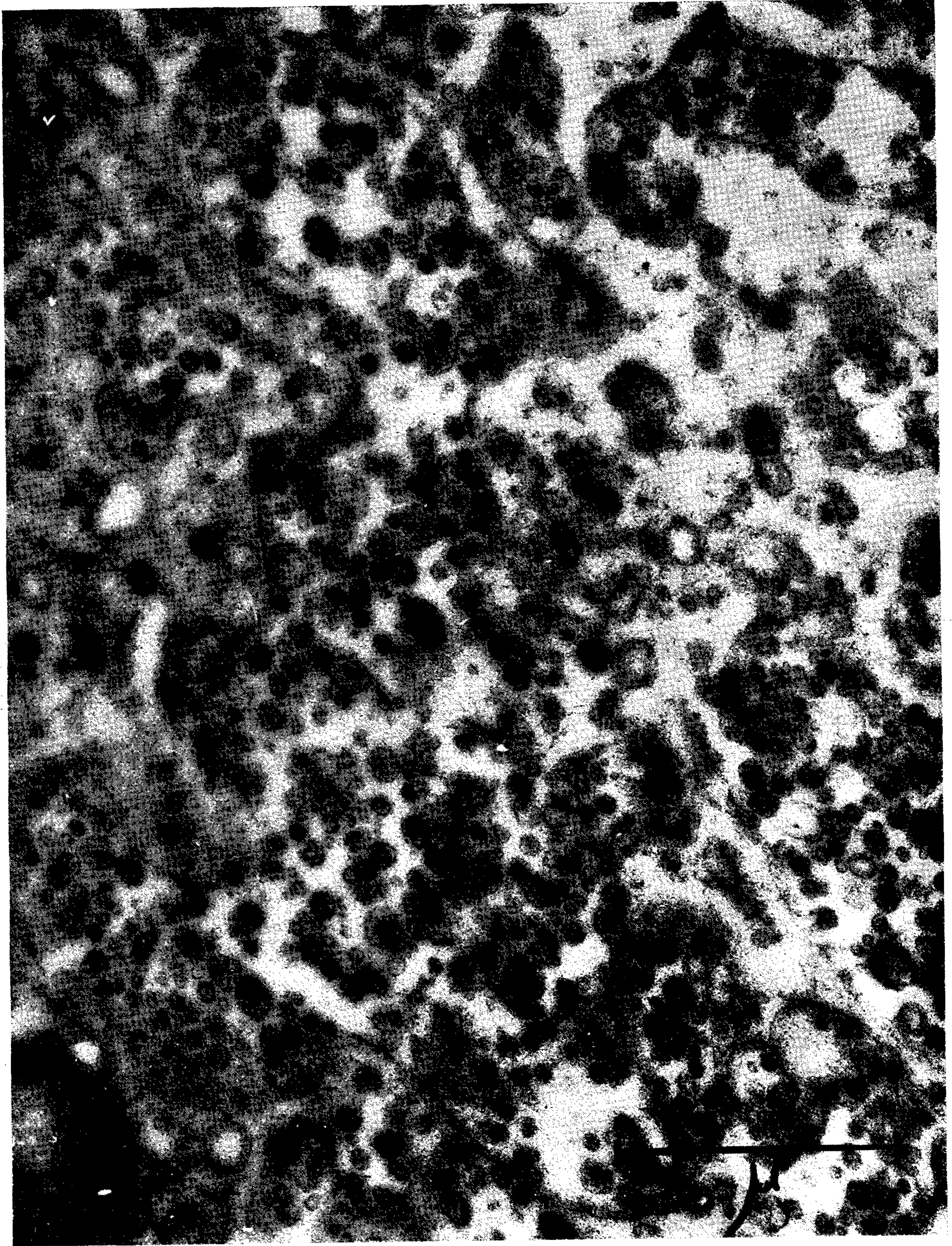
Fig. 2. — Ganglion de souris leucémique. Coupe tangentielle intéressant la surface d'une cellule. Abondance de particules très polymorphes (type C) dont la taille varie entre 60 et 150 mμ. On y reconnaît des vésicules à membrane simple ou double, avec ou sans nucléoïde. (G × 40 800).

Fig. 3. — Tumeur parotidienne d'une souris leucémique. Canalicule intercellulaire avec de nombreuses particules d'aspect dense et à double membrane. (G × 40 800.)

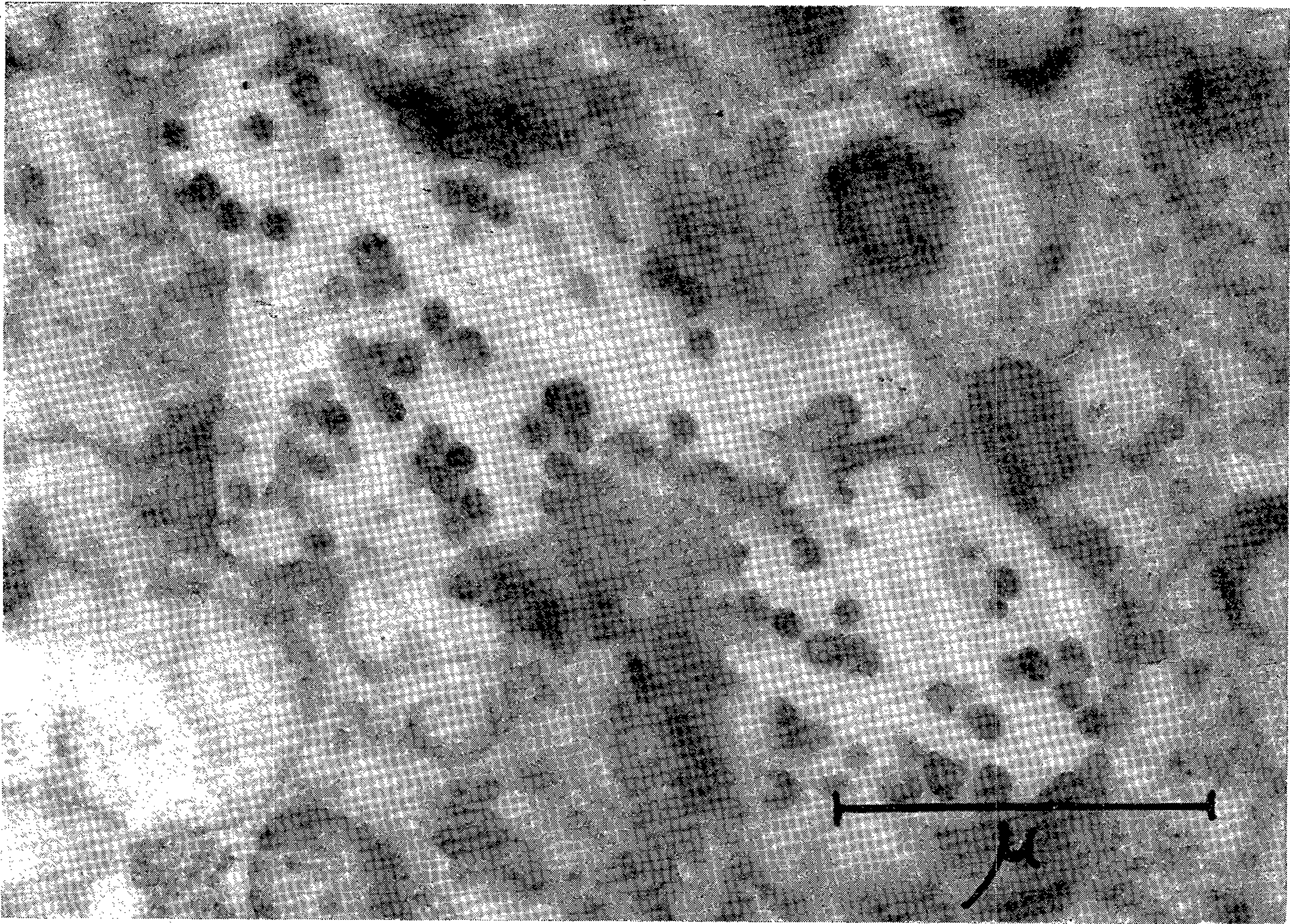
Fig. 4. — Thymus de souris leucémique. Surface cellulaire montrant le phénomène du



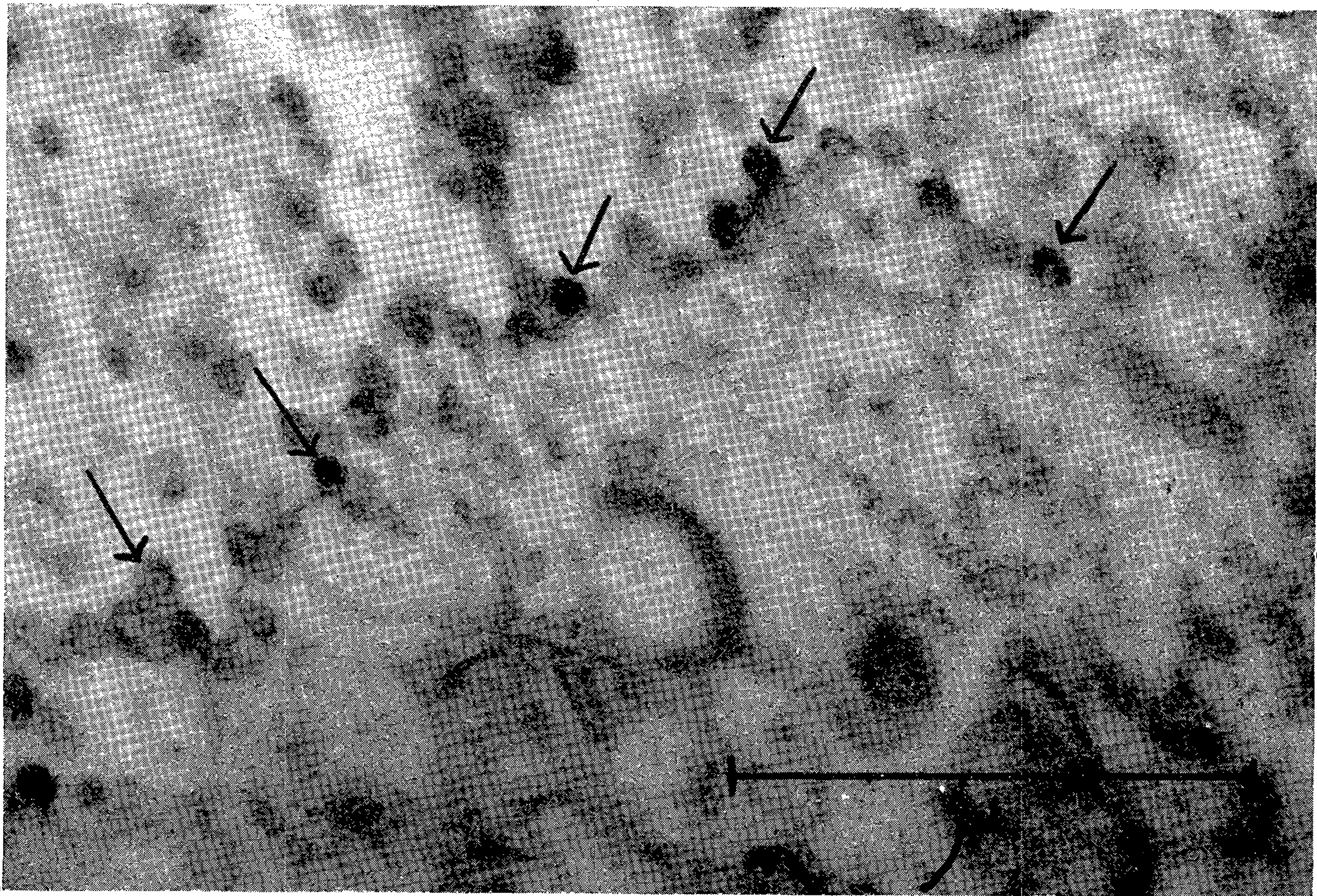
1



2



3

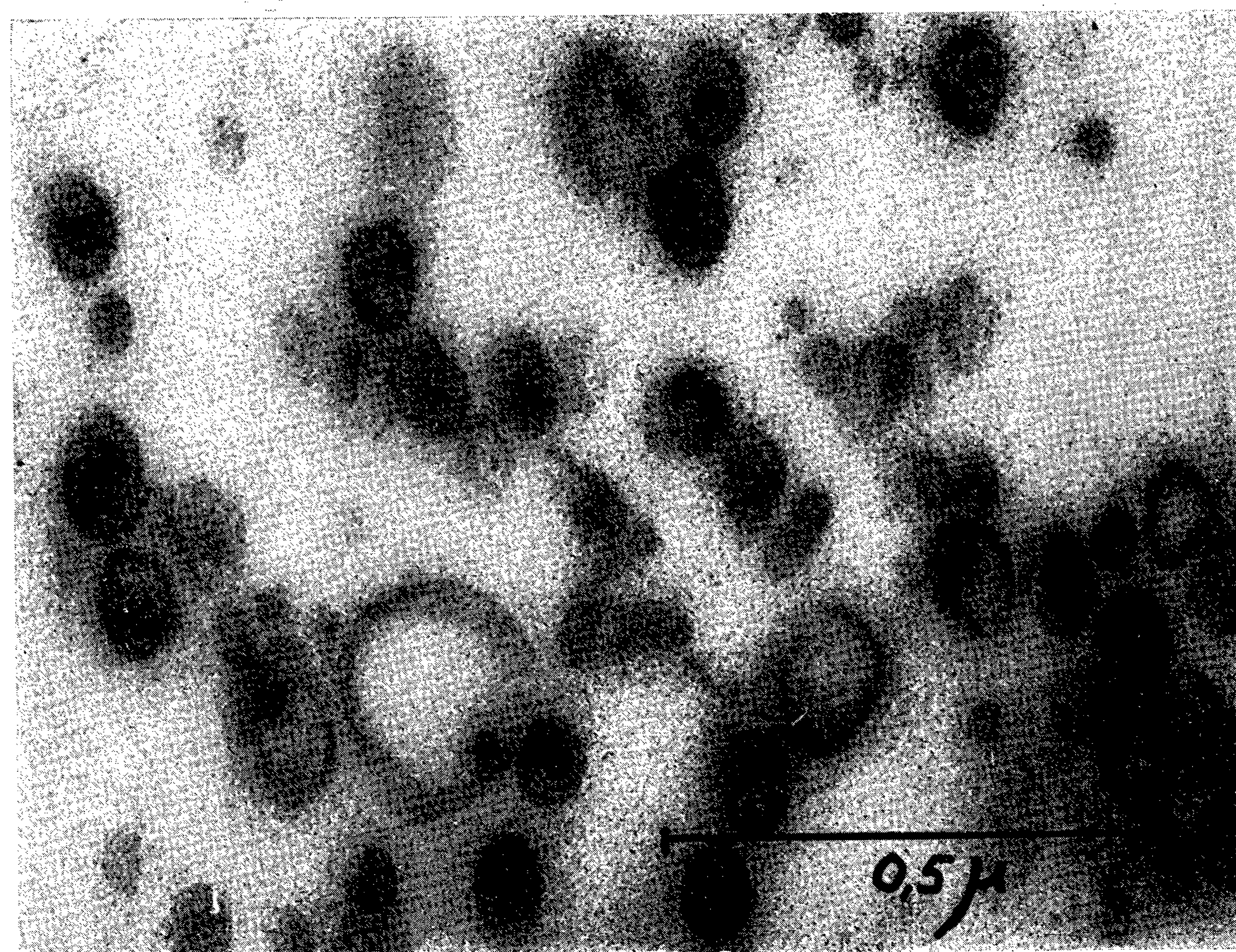


4

5



6



bourgeonnement de particules (→) dont l'ultrastructure est identique à celle de la figure précédente (type A). (G × 55 000).

Fig. 5. — Tumeur parotidienne d'une souris leucémique. Plus fort grossissement de particules à double membrane (type A), rencontrées dans un espace intercellulaire. Les flèches (→) indiquent un bourgeonnement de particules à la portion distale de microvillosités. (G × 103 000.)

Fig. 6. — Même préparation que celle de la figure 5. Particules dont l'ultrastructure est plus complexe (type B). Nucléoïde excentrique, avec membrane interne faiblement dessinée et membrane externe. (G × 110 000.)

(1) R. Rogel, P. Jullien, G. Rudali et G. Stern, *Sang*, 19, n° 4, 1958, p. 292-297.

(2) W. Bernhard, A. Bauer, M. Guérin et Ch. Oberling, *Bull. Cancer*, 42, 1955, p. 163-178.

(3) W. Bernhard, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 491-509 (avec bibliographie complète).

(4) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Texas Rept. Biol. and Med.*, 15, 1957, p. 704-756.

(5) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 68, 2, 1957, p. 559-615.

(6) L. Gross, *Cancer*, 3, 1950, p. 1073-1087.

(7) L. Gross, *Cancer, Research*, 18, n° 4, 1958, p. 371-381.

(8) U. Heine, A. Graffi, J. G. Helmcke et A. Randt, *Naturwissensch.*, 44, 1957, p. 449-450.

(9) E. de Harven et Ch. Friend, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 4, n° 2, 1958, p. 151-156.

(*Institut de Recherches sur le cancer, Villejuif, Seine.*)

La séance est levée à 15 h 50 m.

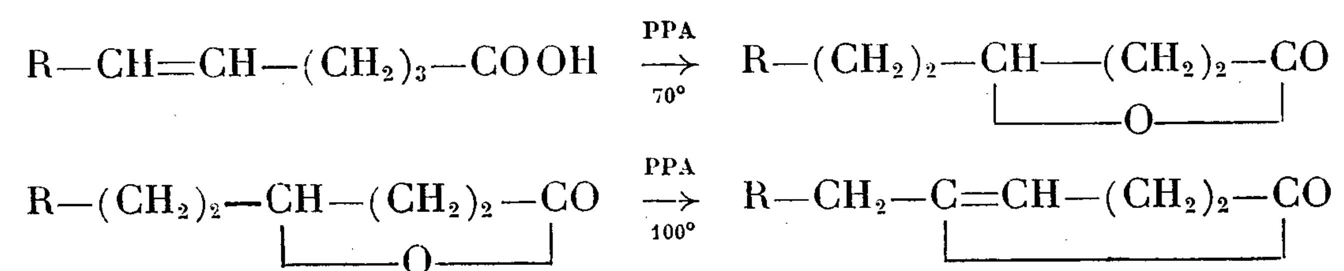
L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 6 octobre 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Olivier Riobé*, Cyclisation d'acides δ-éthyléniques par l'acide polyphosphorique :

Page 1018, les 21ᵉ et 22ᵉ lignes doivent être composées comme suit :



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1958.

L'interpolation complexe et ses applications en géodésie et cartographie, par Michel Dupuy. Thèse. Paris, Institut géographique national, 1954, 1 fasc., 27 cm.

Studies in Bronchial asthma A comparative examination between Endogenous and Exogenous Bronchial Asthma in Adults Patients, av Erik Fagerberg. Thèse. Uppsala, Appelbergs Bocktryckeri AB; 1 fasc. 23 cm.

Physikertag Heidelberg. Hauptvorträge der Jahrestagung 1957 des Verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften, von E. Brüche, W. Wessel. Mosbach Baden, Physik Verlag, 1958, 1 vol. 23,5 cm.

Melbourne Astrographic Catalogue, 1900°0. Vol. VI. *Zones* — 75°, — 76° and — 77°. *Rectangular co-ordinates and diameters of star images*, from photographs taken at Melbourne Observatory and measured and prepared for publication under the direction of Government Astronomers for Victoria R. L. J. Ellery (Until 1895), Pietro Baracchi (1895 to 1915), J. M. Baldwin (1915 to 1944) and Government Astronomer for New South Wales Harley Wood (from 1949). Paris, International astronomical Union, 1958; 1 vol. 27 cm.

Seminario sobre los Huracanes del Caribe. Celebrado en Ciudad Trujillo D. N., Republica Dominicana del 16 al 25 de Febrero de 1956. Ciudad Trujillo, Libreria dominicana, 1957; 1 vol. 25 cm.

Final Report of the Caribbean hurricane seminar, held at Ciudad Trujillo D. N., Dominican Republic, February 16-25, 1956. Ciudad Trujillo, 1956; 1 vol. 25 cm.

Anatomie de Latimeria Chalumnæ. Tome I. *Squelettes et Muscles*, par Jacques Millot et Jean Anthony. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 23 cm × 35 cm.

Ecological effects of fire on north Swedish forests, by Evald Uggla. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Statistics of extremes, by E. J. Gumbel. New York, Columbia University Press, 1958; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. M. Fréchet).

Contributions to the theory of nonlinear oscillations. Vol. IV, by H. Antosiewicz, R. Bass, D. Bushaw, R. de Vogelaere, S. Kakutani, W. T. Kyner, Salomon Lefschetz, L. Markus, P. Mendelson, G. Seifert, D. Slotnick. Edited by S. Lefschetz. Princeton, University Press, 1958; 1 vol. 25 cm.

Akademia nauk Ukraniskoï SSR. Poltavskaïa gravimetritcheskaïa Obervatoria.

Noutatsija i vynoujdennœ dvijenie poliousov zemli po dannym chirotnykh nablioudenii (Mutation et mouvement régulier des pôles de la terre d'après les observations de hauteur), par EVGENII PAVLOVITCH FEDOROV. Kiev, Académie des sciences de l'Ukraine, 1958; 1 vol. 23 cm (en langue ukrainienne).

Leonhardi Euleri opera omnia sub auspicus societatis scientiarum naturalium helveticae. *Leonhardi Euleri. Commentationes mechanicae. Principia mechanica.* Edidit JOACHIM OTTO FLECKENSTEIN. Series secunda. Volumen quintum. Lausannae, Orell Füssli Turici, 1958; 1 vol. 29 cm.

Id. *Commentationes mechanicae ad theoriam motus punctorum pertinentes.* Vol. prius. Edidit CHARLES BLANC. Series secunda. Volumen sextum. Lausannae, Orell Füssli Turici, 1957; 1 vol. 29 cm.

Id. *Commentationes mechanicae ad theoriam corporum flexibilium et elasticorum pertinentes.* Ediderunt FRITZ STÜSSI et ERNST TROST. Volumen posterius, sectio prima. Series secunda Volumen undecimum, sectio prima. Lausannae, Orell Füssli Turici, 1957; 1 vol. 29 cm.

Précis de géologie, par LÉON MORET. Troisième édition. Paris, Masson et Cie, 1958; 1 vol. 22,5 cm.

L'*Occident, patrie du grand art rupestre*, par l'Abbé HENRI BREUIL. Extrait de *Mélanges Pittard*, Brive, 1957; 1 fasc. 24 cm.

En lisant « l'Arte dell'Antica età della Pietra » de P. Graziosi. Remarques et menues corrections d'un de ses maîtres, par HENRI BREUIL, in *Quaternaria, IV.* Roma, 1957; 1 fasc. 24,5 m.

La caverne ornée de Rouffignac, Cro de Granville (Dordogne) découverte par M. le Professeur L.-R. Nougier et M. R. Robert, par HENRI BREUIL, in *Memoires de l'Académie des inscriptions et belles lettres.* Tome XLIV. Paris, Imprimerie nationale, 1958; 1 fasc. 27 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 NOVEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur HENRY CECIL DESCH, *Correspondant de l'Académie*, par M. **PAUL PASCAL**.

CECIL HENRY DESCH a été élu Correspondant de l'Académie des Sciences en 1947. Né en 1874, il s'est éteint le 19 juin 1958.

La lecture du rapport présentant son nom aux suffrages de notre Compagnie et la discussion qui avait suivi mirent jadis en lumière les titres éminents de ce métallurgiste anglais, universellement connu et estimé, mais qui tenait à juste titre à se voir considérer comme un chimiste et un physicochimiste; beaucoup de nous l'avaient jugé seulement sur son œuvre scientifique. Maintenant qu'il n'est plus, maintenant que nous ne craignons plus de faire souffrir sa modestie naturelle, il est nécessaire de donner de lui un portrait plus complet, qui mette en pleine lumière sa personnalité si attachante.

Dès sa jeunesse, Cecil Henry Desch semble avoir fait preuve d'une curiosité et d'une profondeur d'esprit exceptionnelles; un travail inlassable et méthodique, une mémoire extraordinaire ont fécondé ces dons naturels jusqu'à sa mort.

Il eut la chance de pouvoir diriger son aventure intellectuelle sans se préoccuper des programmes, il fréquenta de nombreux laboratoires anglais ou étrangers, séjourna particulièrement à Paris, mais il ne se contenta pas, dans les pays qu'il traversait, d'en connaître les ressources scientifiques et industrielles.

Tout en restant attaché fondamentalement à la science chimique ou physicochimique, tout en s'intéressant profondément à ses applications, il put laisser libre cours à sa passion pour la géologie, l'archéologie, la sociologie. Il acquit la connaissance — et combien élégante — de la langue française et de la langue allemande; l'italien lui devint familier et il ne

se sentait pas dépaysé dans bien d'autres nations d'Europe. De tout temps, il s'intéressa aussi à cette langue universelle qu'est la musique et il lui demanda, comme à la poésie, une bonne part de ses satisfactions intimes.

Cette culture encyclopédique, que ne desséchait aucun pédantisme et qu'il semblait même vouloir se faire pardonner par une modestie et une affabilité permanentes, fut un des éléments du succès de Cecil Henry Desch conférencier, rapporteur ou président de Société, d'autant qu'il jouissait du privilège d'un organe clair et attirant. Et il est certain qu'à ce point de vue, il dut exercer un prestige particulier sur les élèves et les collaborateurs nombreux qui l'entourèrent pendant toute sa vie active.

Celle-ci, une fois traversée la période première d'information, se vit consacrée principalement à l'enseignement et à la recherche, au King's College de Londres et aux Universités de Glasgow et de Sheffield. Mais il fallut bientôt céder aux appels de l'extérieur, aux Sociétés industrielles qui avaient besoin des conseils d'un tel Maître, aux Sociétés Savantes qui voulaient faire entrer dans leurs organes de direction et mettre à leur tête un sociétaire aussi remarquable et aussi renommé.

Le Professeur Cecil Henry Desch fut ainsi successivement ou simultanément Conseiller scientifique de l'" Iron and Steel Industrial Research ", de la " British and Steel Association ", Superintendant du département de métallurgie du " National Physical Laboratory ".

Désigné avant l'âge normal, et encore étudiant, comme associé de l'Institut de Chimie physique de Londres, il en devint " Fellow " dès sa majorité. Plus tard, il atteignit les dignités de Président de l'" Iron and Steel Institute ", de la " Faraday Society ", de la Section de Chimie de l'Association britannique pour l'avancement des Sciences, Président du Comité Sumérien devenu plus tard Comité des objets en métaux anciens, Président de la Société Newcomen pour la préservation des monuments anciens, enfin il fut élu Membre de la " Royal Society ".

Malgré toutes ces charges, il se mettait à écrire, publiant un traité de métallographie devenu classique, qui connut six éditions successives et qui eut l'honneur d'être traduit en allemand; il rédigeait des centaines d'extraits pour les divers périodiques scientifiques comme témoins de ses innombrables lectures dans tous les domaines; il publiait encore les leçons sur « les propriétés chimiques des cristaux » qu'il avait faites en Amérique, à l'Université Cornell.

Pour ne pas être trop incomplet, il faudrait encore parler de Cecil Henry Desch moraliste, fondateur puis Président de la Société sociologique de Londres, militant de l'union nécessaire des études scientifiques et humanistes, apôtre d'un ordre social plus juste et plus noble, d'un relèvement du niveau de vie de tous les êtres humains, dans une atmosphère de tolé-

rance mutuelle et de paix universelle. Et nous n'aurions noté que ce que nous connaissons personnellement de cet esprit si divers.

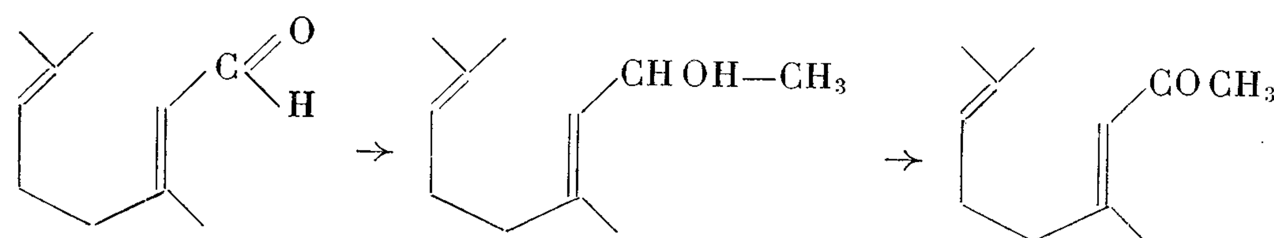
Cecil Henry Desch, enfin revenu en Angleterre et fixé au « King's College » de Londres, y trouva, dans la fille d'un collègue en Chimie, chimiste elle-même, la compagne capable de le comprendre et de l'aider dans sa vie de travail en s'y associant directement. Elle le fit, en particulier, en collaborant à son ouvrage classique sur la métallographie.

A Madame Desch et à ses deux filles doit aller notre pensée respectueuse et compatissante.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés diéniques conjugués dérivés du citral.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Jean Boch**.

Des réactions magnésiennes sur le citral permettent d'obtenir des alcools allyliques homologues supérieurs du géraniol. Par déshydratation, des diènes conjugués prennent naissance. Un processus de transposition allylique est généralement observé ([1]).

La nature disubstituée de la double liaison conjuguée du citral favorise l'addition 1.2 des réactifs de Grignard.



L'alcool $C_{11}H_{20}O$ provenant de l'action de CH_3MgBr sur le citral a été préparé $\acute{E}_{20}$ 120°.

Analyse : $C_{11}H_{20}O$, calculé %, C 78,51 ; H 11,98 ; trouvé %, C 78,70 ; H 12,00.

Le spectre infrarouge (FLi) de cet alcool permet de situer la bande OH libre à 2,76 μ ; sa nature allylique est en accord avec le déplacement de la bande des alcools secondaires située vers 1 100 cm⁻¹ et qui se trouve située vers 1 000 cm⁻¹ ([1]), ([2]).

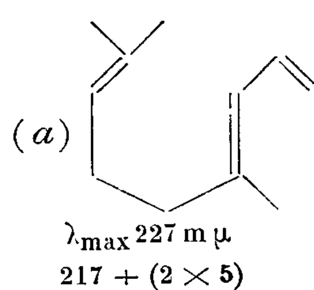
L'oxydation de l'alcool $C_{11}H_{20}O$ à l'aide de MnO_2 actif ([3]), ([4]) a permis d'obtenir la cétone éthylénique correspondante $\acute{E}_{20}$ 100°, λ_{max} 240 mμ, semi-carbazone F 80°, λ_{max} 264 mμ, ε 12 100.

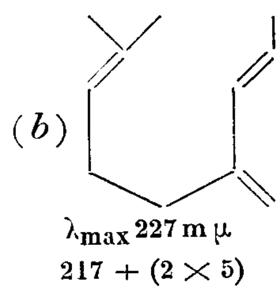
Analyse : $C_{12}H_{21}N_3O$, calculé %, N 18,82 ; trouvé %, N 19,00.

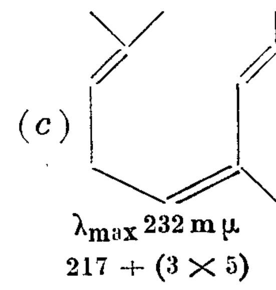
La déshydratation de l'alcool $C_{11}H_{20}O$ permet d'obtenir très aisément le diène correspondant $C_{11}H_{18}$ par action de l'iode en proportions catalytiques.

Analyse : $C_{11}H_{18}$, calculé %, C 88,00 ; H 12,00 ; trouvé %, C 87,80 ; H 12,10.

Ce carbure peut *a priori* posséder des structures très différentes (*a*) (*b*) (*c*).







Les valeurs ci-dessus calculées d'après les effets bathochromes dues aux substitutions ([5]) sont loin d'être en accord avec les résultats expérimentaux λ_{max} 237 mμ, $\log \varepsilon = 4,17$.

Dans des séries apparentées des écarts supérieurs à 5 mμ sont observés entre l'emplacement du λ_{max} calculé et celui du λ_{max} observé ([6])

	λ_{max} calculé (mμ).	λ_{max} observé (mμ).
Myrcène	222	224,5
Ocimène dimère	227	237
Alloocimène dimère	232	240

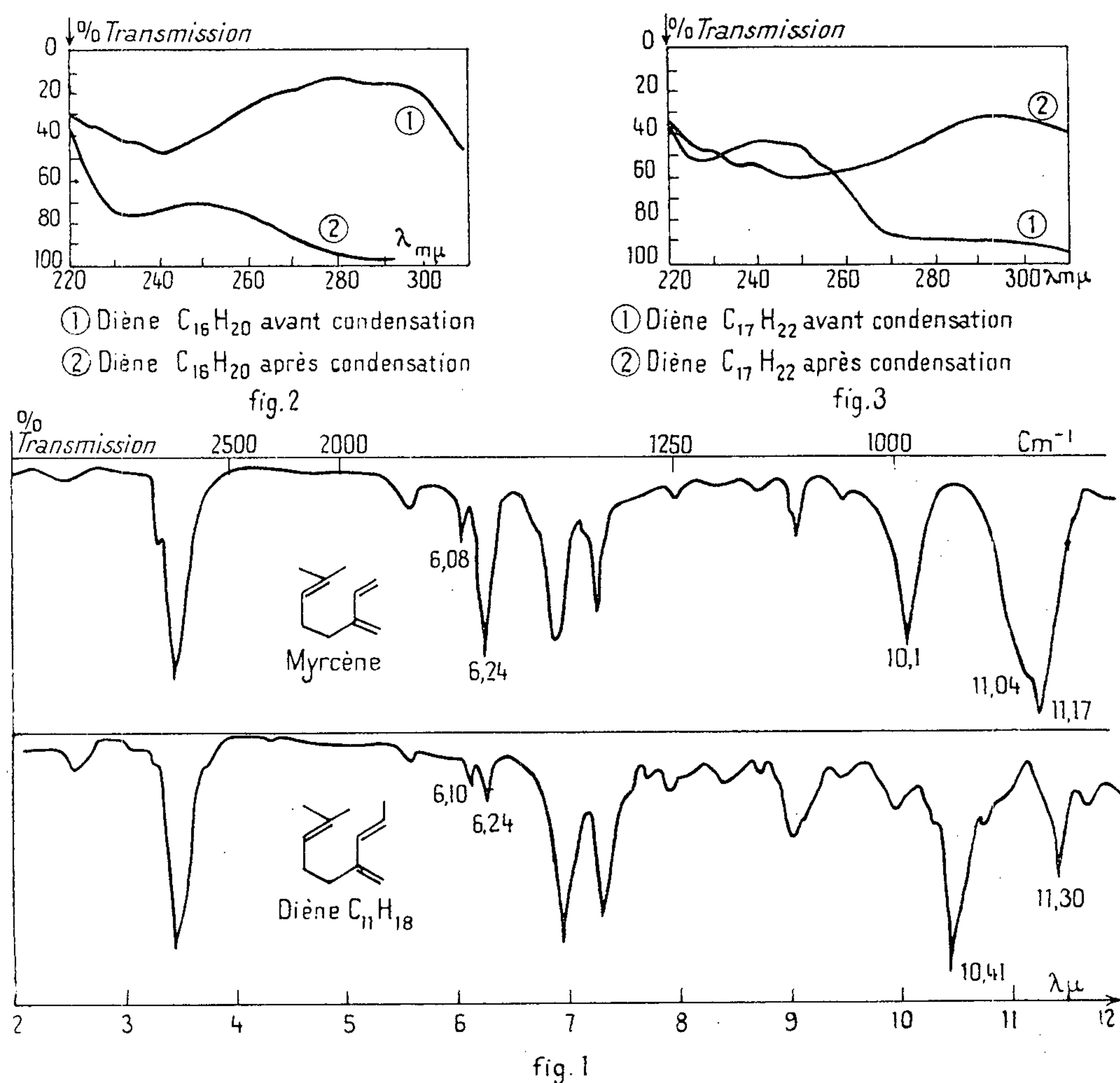
Si l'on veut se reporter à ces dernières valeurs expérimentales il semble difficile d'attribuer au diène $C_{11}H_{18}$ une structure certaine : la forme méthyl 1-ocimène (*c*) pour laquelle il faut compter un effet bathochrome de 5 mμ dû au méthyle pourrait absorber à 242 mμ, alors que pour la forme (*b*) méthyl 1-myrcène, on peut envisager un λ_{max} situé à 231 mμ (224, 5 + 6,5) ou à 237 mμ puisque cela est observé pour l'ocimène, diène pourtant disubstitué comme le myrcène. La forme (*a*) semble pouvoir être éliminée étant donnée l'additivité excellente du diène $C_{11}H_{18}$. La méthode des condensations partielles permettra d'éviter la formation des dérivés de cette dernière forme ([7]). L'étude spectrographique infrarouge comparée du myrcène et du diène $C_{11}H_{18}$ apporte de nombreux renseignements.

Les bandes caractéristiques des doubles liaisons conjuguées occupent le même emplacement 6,10 et 6,25 μ mais sont beaucoup plus intenses dans le cas du myrcène. Dans le spectre du diène $C_{11}H_{18}$ apparaît une très forte bande à 960 cm^{-1} correspondant à la vibration de liaison et de déformation hors du plan C—H dans un système —CH=CH-trans. Cette bande n'est pas retrouvée dans le myrcène et semble correspondre à la structure —HC=C(H, CH_3) du méthyl-1 myrcène ou du méthyl-1 ocimène dont le méthyl terminal en trans permet une bonne approche des diénophiles.

Dans le spectre du myrcène on trouve une forte bande à 895 cm^{-1} correspondant à la déformation CH_2 hors du plan, dans un système (RR') C=CH_2; cette structure est commune au myrcène et au méthyl-1 myrcène, mais est absente dans le méthyl-1 ocimène (*c*); le spectre du diène $C_{11}H_{18}$ révèle une bande assez forte dans cette zone. Dans le spectre du myrcène apparaît une bande intense à 990 cm^{-1} caractéristique de la vibration C—H hors du plan

dans un système —CH=CH_2; elle fait défaut dans le spectre du méthyl-1 myrcène ou du méthyl-1 ocimène.

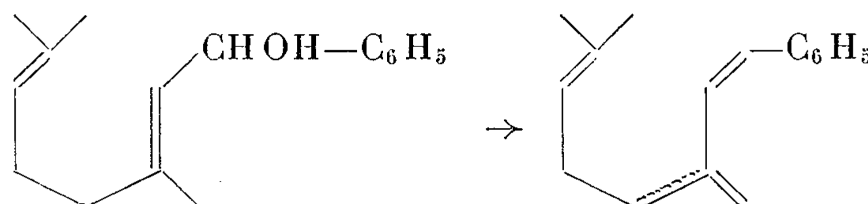
La vibration CH du groupe méthénique du myrcène apparaît comme un crochet très nettement détaché à 3086 cm^{-1}. Un spectre du diène $C_{11}H_{18}$ pris à l'aide d'un prisme en F_2Ca permet d'observer cette même bande, caractéristique dès lors de la structure du méthyl-1 myrcène (*fig.* 1).



Ces résultats nous permettent d'assurer que la déshydratation du méthyl-1 géraniol se produit suivant un processus de transposition allylique pour donner naissance au méthyl-1 myrcène.

L'alcool secondaire obtenu, par action de C_6H_5MgBr sur le citral, subit une déshydratation partielle spontanée, complétée par distillation sur un cristal d'iode. On obtient le carbure $C_{16}H_{20}$ correspondant : $E_{0,5}$ 105-110°; n_D^{22} 1,5707; λ_{max}^{EtOH} 280 mμ; log ε 4,32; λ_{max}^{EtOH} 237 mμ; log ε 3,9.

Analyse : $C_{16}H_{20}$, calculé %, C 90,50; H 9,50; trouvé %, C 90,30; H 9,25.



Ce diène conduit à de mauvais rendements en composé d'addition avec l'anhydride maléique; par hydrolyse un diacide $C_{20}H_{24}O_4$ a pu être isolé.

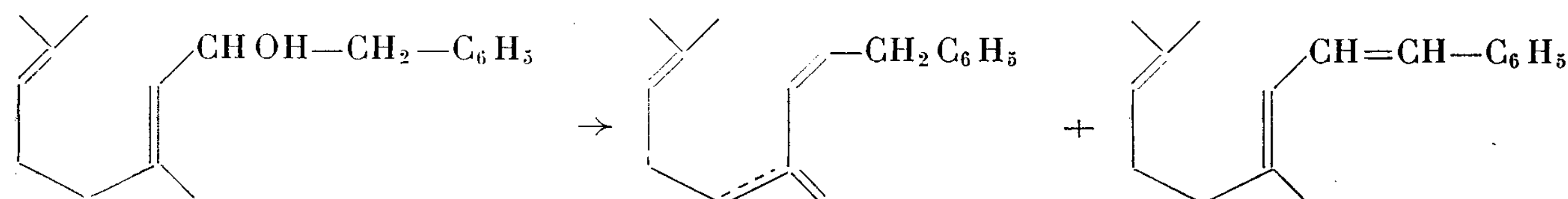
Le diène $C_{16}H_{20}$ récupéré après condensation montre un net abaissement de l'indice de réfraction : $n_D^{22} = 1,5488$ en accord avec ce qui est observé pour le phényl-1 butadiène cis vis-à-vis du dérivé trans. Les caractères spectraux du diène $C_{16}H_{20}$ avant et après condensation apparaissent différents : dans l'ultraviolet on observe après condensation une absorption à 250 mμ et la disparition du sommet à 280 mμ caractéristique du phényle conjugué (*fig.* 2). Quant aux spectres infrarouges s'ils sont sensiblement superposables dans la région de 3 à 10 μ, des différences apparaissent dans la région de 10 à 14 μ : le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ avant condensation montre la bande caractéristique —CH=CH—trans à 960 cm^{-1} alors que cette bande disparaît dans le spectre infrarouge après condensation. Le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ avant condensation montre à 750 cm^{-1} une forte bande non résolue caractéristique des vibrations gauches C—H dans un cycle phényle non substitué alors que la résolution en deux bandes apparaît dans le spectre infrarouge de $C_{16}H_{20}$ après condensation. Une isomérisation trans-cis du diène $C_{16}H_{20}$ ou la formation d'une structure dihydronaphtalénique isohexényl substituée pourraient expliquer les modifications observées.

L'action de C_6H_5—CH_2—MgBr sur le citral donne l'alcool secondaire correspondant sans qu'il soit observé de déshydration appréciable. $\acute{E}_{0,2}$ 135-140°.

L'alcool $C_{17}H_{24}O$ est déshydraté par distillation sur alumine active en carbure diénique $C_{17}H_{22}$, $\acute{E}_{0,3}$ 130°, n_D^{22} 1,546.

Analyse : $C_{17}H_{22}$ calculé %, C 90,20; H 9,80; trouvé %, C 90,00; H 9,70.

Le spectre ultraviolet de ce diène montre deux sommets caractéristiques l'un assez plat et de forte intensité λ_{max} 237-246 mμ $\log\varepsilon = 4,13$, λ_{max} 290 mμ $\log\varepsilon = 2,58$. Le diène $C_{17}H_{22}$ se condense en grande partie avec l'anhydride maléique, par hydrolyse on peut isoler un diacide $C_{21}H_{26}O_4$.



L'addition aisée du diène $C_{17}H_{22}$ à l'anhydride maléique fait envisager une structure non disubstituée en 4 et formée au cours d'une déshydratation avec transposition allylique. Le diène récupéré après condensation montre une augmentation de l'intensité d'absorption du sommet correspondant au phényle conjugué : λ_{max} 295 mμ; $\log\varepsilon$ 4,08 ainsi qu'une exaltation de l'indice de réfraction n_D^{20} 1,566 (*fig.* 3). Ce composé pourrait correspondre au diène disubstitué en 4 et formé sans transposition allylique.

Il semble qu'il soit permis de conclure à une tendance générale au mécanisme de transposition allylique pour les alcools secondaires dérivés du citral, même en présence d'un effet de conjugaison paraissant devoir orienter différemment la réaction.

(*) Séance du 10 novembre 1958.
(1) Mousseron-Canet et Mousseron, Communication Congrès Paris, 1957.
(2) Tuot et Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 542.
(3) Stuard et Sutherland, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 559.
(4) Attenburow, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1097.
(5) Mangera et coll., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2185.
(6) Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 72.
(7) Walker et Hawkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4209.
(8) U. S. P., 2.564.405, 1951.
(9) Grummit et Christoph, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3479.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, *Montpellier*.)

PALÉOBOTANIQUE. — *La structure des Botryoptéridacées.* Note (*) de M. **Louis Emberger.**

On connaît maintenant 11 espèces sûres de *Botryopteris,* et nous pouvons nous faire une meilleure idée de la structure de ces Filicales anthracolithiques, surtout depuis les travaux récents de P. Corsin (1), de K. R. Surange (2) et de S. H. Mamay et Andrews Jr. (3).

La structure de ces plantes se montre plus complexe qu'on ne pensait.

B. antiqua, *B. ramosa*, *B. elliptica* et d'autres espèces encore, étaient des Fougères à rhizome rampant, qui émettaient des axes dressés sur lesquels sont insérées les parties foliaires.

B. trisecta Mamay et Andrews semble avoir été une Fougère beaucoup plus compliquée (*fig.* 1). Des axes aériens, que nous appellerons A^1, probablement émis par un rhizome, comme chez les autres *Botryopteris*, portaient, insérés assez densément et suivant une divergence de 1/3, des axes secondaires très courts (A^2), qui se ramifiaient très rapidement en trois branches (A^3 et A^4), deux étant latérales et, la troisième, médiane. Les deux axes latéraux de cette trifurcation étaient caulinaires, mais la pièce médiane, caulinaire à l'émission, devenait rapidement foliaire, avec une stèle en ω caractéristique des Botryoptéridacées. Chacune des branches latérales de la trifurcation continuait à se ramifier suivant le même mode, la ramification médiane foliaire restant simple ; dans les ramifications d'ordre supérieur, il arrivait qu'à la place de la trifurcation il n'y avait qu'une simple bifurcation.

Mamay et Andrews ont donné de cette espèce une description empirique : selon ces auteurs les axes A^2 (*fig.* 1) sont les « pétioles de fronde », et toutes les ramifications qui en sont issues représentent des « pennes » primaires, secondaires, etc., suivant leur place dans l'ensemble.

Les plans des furcations successives étaient perpendiculaires les uns aux autres.

L'interprétation théorique, reposant sur l'ensemble de nos connaissances sur la structure des Fougères anciennes, est très intéressante, du fait de l'organisation de la ramification des axes secondaires A^2.

Ces axes très courts et leur ramification dense représentent un système dichotome-sympodique très contracté, mais qu'on peut décomposer parfaitement. Cette opération est représentée dans la figure 2, qui correspond exactement à la figure 1.

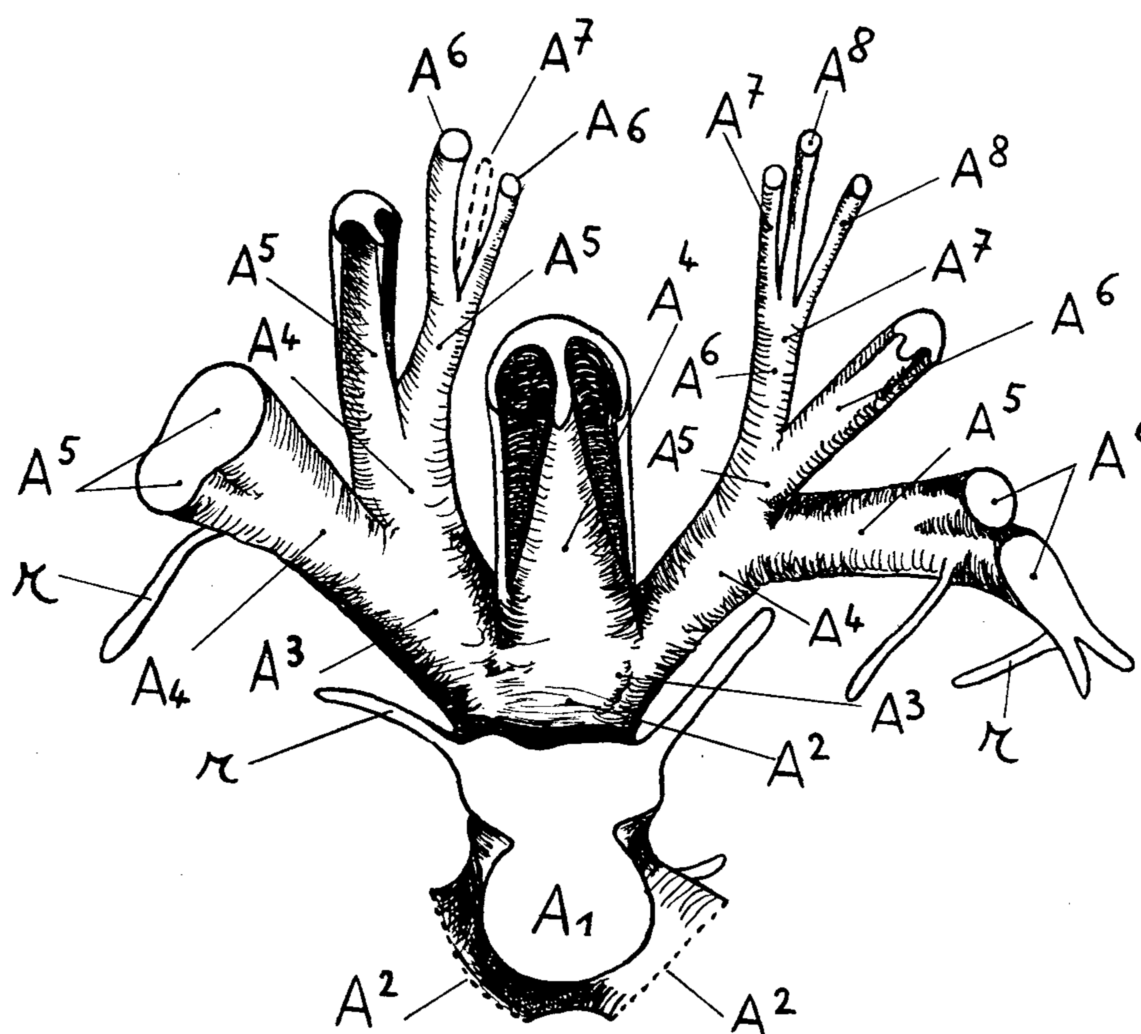


Fig. 1. — Reconstruction du squelette vasculaire de *Botryopteris trisecta*, par Mamay et Andrews, avec les annotations conformes à notre interprétation. La figure montre, sur une tige coupée (A^1) l'insertion tristique des rameaux de premier ordre (A^2), donc quatre nœuds très rapprochés, vus de dessus. Pour comprendre cette structure, consulter la figure 2 qui en est le schéma explicatif. — r = racines.

Dans ce système ramifié, certains articles de A^4, A^5, A^6, A^8 (télomes) de position bien définie, sont foliarisés, mais incomplètement, car ils ont encore à la base, la structure caulinaire originelle, comme dans la fronde de *Thamnopteris* (Osmundale permienne) ou celle de certaines Hyménophyllacées [4] : c'est la « pièce médiane » de *B. trisecta.*

Si, en pensée, nous imaginons que le schéma donné de cette figure se contracte, nous obtenons la structure représentée dans la figure 1.

L'étude anatomique faite par Mamay et Andrews concorde avec l'interprétation donnée.

Les Botryoptéridacées ont donc une structure générale semblable à celle des autres Filicales archaïques, dont le corps végétatif ramifié est surtout formé d'un enchaînement d'axes, les parties foliaires étant très

réduites; elles sont des Fougères à « phyllophores », comme les Zygoptéridales.

Mais l'intérêt de ces Fougères est plus général. Elles confirment l'origine phylogénétique de la feuille par foliarisation d'axes; chez *B. trisecta* les axes devenus feuilles ne sont pas encore entièrement foliarisés, puisqu'ils ont encore, à la base, une structure caulinaire.

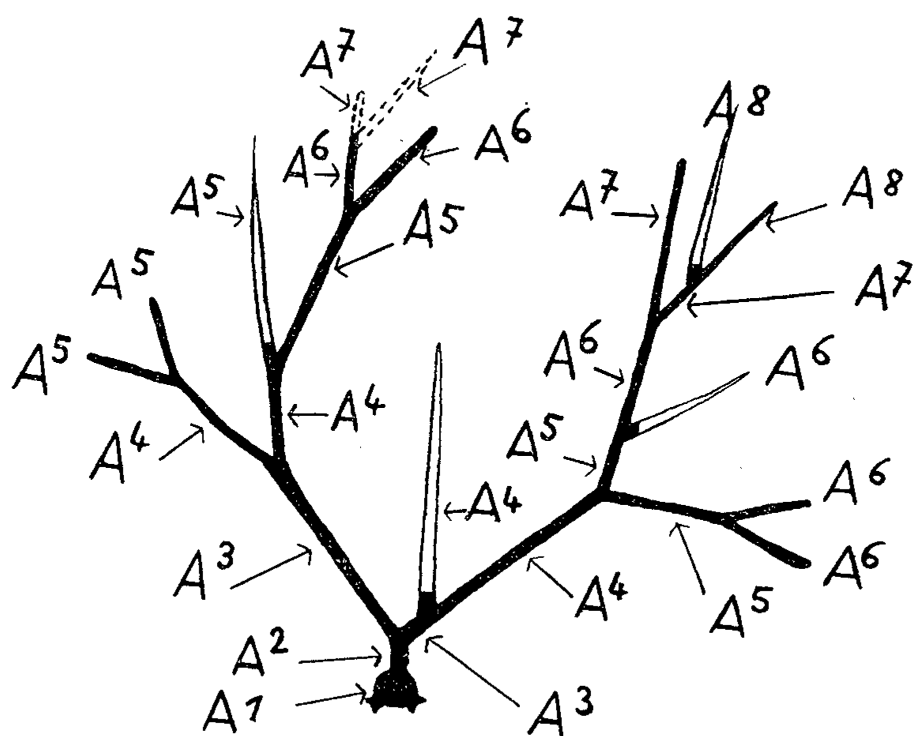


Fig. 2. — Schéma explicatif de la figure 1 mettant en évidence la ramification dichotome-sympodique des axes A^2; les parties foliarisées représentant les frondes sont laissées en blanc. En ponctué, les parties non développées. Les annotations correspondent exactement à celles de la figure 1.

Il est clair que seuls les organes foliarisés méritent le nom de fronde de ces Fougères, comme nous appelons feuille, chez les Angiospermes, seulement l'organe ayant la structure anatomique caractéristique de cet organe. Chez *B. trisecta,* la fronde est donc incomplètement formée et limitée aux parties ayant la qualité requise.

Au cours de la phylogénèse, la structure foliaire s'est étendue progressivement en intéressant une part de plus en plus grande de la ramification, en « descendant », le long des axes d'ordre supérieur, à ceux d'ordre inférieur, pour finalement foliariser les axes directement insérés sur le rhizome. C'est ainsi que la fronde des Fougères vivantes rhizomateuses s'est formée au cours des temps; nous en avons ici nouvelle démonstration.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, **17**, n° 2, 1956, p. 303-312.

(2) *The Palaeobotanist*, **1**, 1952, p. 420-434 et **3**, 1954, p. 79-86.

(3) *Bull. Torrey Club*, **77**, n° 6, 1950, p. 462-494.

(4) L. Emberger et Y. Parès, *Rec. Tr. Inst. Bot. Montpellier*, **6**, 1953.

M. **Pierre Dangeard** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de Mme Paulette Gayral intitulé : *Algues de la côte atlantique marocaine*, dont il a écrit la *Préface*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gilbert Weil**, attaché au Centre de la Recherche Scientifique, est désigné comme délégué français au **Special Committee on Antarctic Research (SCAR)**, en remplacement de M. *Bertrand Imbert*, démissionnaire.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— de la célébration du cinquantième anniversaire de la fondation de l'**Indian Institute of science**, qui aura lieu à Bangalore, dans la première semaine de février 1959;

— de la réunion du **IIe Congrès international de Polarographie**, organisé par la Société polarographique, qui se tiendra à Cambridge (Angleterre) du 24 au 29 août 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Oligo-éléments des végétaux cultivés*, par Didier Bertrand ;

2° *Oken und Göttingen*, von Hermann Bräuning-Oktavio ;

3° Salo Gronowitz. *Substituent effects in tiophenes with particular regard to 3-substituted compounds* (Thèse, Uppsala).

4° André Popovici Baznosanu. *Mémoire des travaux scientifiques* (1900-1958).

TOPOLOGIE. — *Sur les variétés simplement connexes, compactes à trois dimensions*. Note de M. **Valentin Poénaru**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Poursuite et développement de l'étude commencée dans la Note précédente, consacrée au même sujet. Représentation régulière d'une variété simplement connexe, compacte, à trois dimensions. Homéomorphies de leurs cellules. Application à l'espace euclidien à trois dimensions.

Dans la présente Note on continue l'étude commencée dans (¹). La terminologie sera celle de (¹). K_3 sera constamment supposé variété simplement connexe, compacte, à trois dimensions.

1. Dans (¹) nous avons défini les « représentations générales » de K_3. Nous dirons qu'une représentation générale de K_3 :

$$((\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3),\ (\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)\Phi)$$

est « régulière » si $\alpha_i \wedge \beta_i$ considéré comme ensemble de $(\alpha_{i-1}\beta_{i-1})\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3)$ est connexe. On peut démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *K_3 a toujours une représentation générale, satisfaisant aux conditions du théorème 3 (¹) et de plus, régulière.*

Ce résultat s'obtient en utilisant le théorème 3 (¹) et le lemme suivant :

LEMME. — *Soit L_3 un complexe fini, tridimensionnel, contractible à un point; supposons que tout simplexe à une ou deux dimensions soit arête ou face d'un simplexe à trois dimensions.*

Supposons que la frontière de L_3 (c'est-à-dire l'ensemble des points qui n'ont pas de voisinage homéomorphe à E_3) soit constituée de la manière suivante : $\mathrm{Fr}\,L_3$ est réunion d'un ensemble fini de cylindres bornés $\Gamma_1, \ldots, \Gamma_k$ avec les identifications suivantes :

Sur chaque Γ_i on prend deux génératrices γ'_i, γ''_i. Ces génératrices divisent Γ_i en deux « rectangles » σ_i^1, σ_i^2 :

$$\mathrm{Fr}\,\sigma_i^j = {}^1\rho_i^j + {}^2\rho_i^j + \gamma'_i + \gamma''_i$$

(avec un choix convenable des orientations).

${}^1\gamma_i^1 + {}^1\gamma_i^2$; ${}^2\gamma_i^1 + {}^2\gamma_i^2$ sont les deux cercles frontières de Γ_i.

L'identification qui fait passer de $\{\Gamma_i\}$ à $\mathrm{Fr}\,L_3$ est exactement la suivante : pour chaque ${}^{k'}\gamma_i^{k''}$ il existe encore un nombre impair de ${}^{l'}\gamma_j^{l''}$, identifiés point par point avec ${}^{k'}\gamma_i^{k'}$. Les quatre γ correspondant à un Γ_i ne sont jamais identifiés. (C'est-à-dire que Γ_i est immergé d'une manière homéomorphe dans $\mathrm{Fr}\,L_3$.)

Dans ces conditions, soit L'_3 l'ensemble obtenu de L_3 en identifiant les points « symétriques » de σ_i^1, σ_i^2, par rapport à (γ'_i, γ''_i).

Alors, $\pi_2(L'_3)$, le second groupe d'homotopie de L'_3, n'est pas trivial.

2. Les résultats que nous avons énoncés jusqu'à présent, sont utilisés pour prouver la proposition suivante :

THÉORÈME 2. — *Désignons par I_j la cellule à j dimensions. Alors si I_3 est une cellule quelconque de K_3 : $(K_3 - I_3) \times I_2$ est homéomorphe à I_5.*

Ce théorème a comme corollaire immédiat :

COROLLAIRE. — *Désignons par E_j l'espace euclidien à j dimensions. Alors, si $P \in K_3$, est un point quelconque : $(K_3 - P) \times E_2$, est homéomorphe à E_5.*

On remarque que si dans le théorème 2 on pouvait abaisser les dimensions d'une unité, c'est-à-dire si l'on pouvait écrire : $(\overline{K_3 - I_3}) \times I_1 = I_4$, un théo-

rème d'Alexander (²) nous permettrait de déduire sans peine l'hypothèse de Poincaré.

Nous allons esquisser très brièvement la démonstration du théorème 2. On part d'une représentation générale

$$((\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3),\ (\alpha_n\beta_n)\ldots(\alpha_1\beta_1)\Phi)$$

satisfaisant aux conditions du théorème 1. On observe facilement que

$$(\alpha_{n-1}\beta_{n-1})\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3)$$

est justement $\overline{K_3 - I_3}$.

Pour une construction qui est trop longue pour être exposée ici, on associe à chaque $(\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3)$ une variété compacte, à bord, cinq-dimensionnelle $\mathcal{V}_i$, satisfaisant aux propriétés suivantes :

— $\mathcal{V}_0$ est I_5 ;

— $\mathcal{V}_j$ est homéomorphe à $\mathcal{V}_{j+1}$;

— si $(\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3)$
est une variété bornée, alors $\mathcal{V}_j = I_2 \times ((\alpha_j\beta_j)\ldots(\alpha_1\beta_1)F_\psi(K_3))$.

(¹) V. Poénaru, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 624.
(²) J. Alexander, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 10, 1924, p. 6-8.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence et la sommabilité des transformations de Fourier associées à un opérateur différentiel elliptique.* Note (*) de M. **Gunnar Bergendal**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On a beaucoup de résultats sur la convergence et la sommabilité des séries de Fourier associées à un opérateur de Sturm-Liouville ou à l'opérateur de Laplace (¹). Nous énoncerons quelques théorèmes du même genre, valables pour un opérateur elliptique général.

Soient x des coordonnées dans R^n et S un ensemble ouvert dans R^n, et posons $D_k = (i^{-1}\partial/\partial x_k)$, $D^\alpha = D_1^{\alpha_1}\ldots D_n^{\alpha_n}$, $|\alpha| = \alpha_1 + \ldots + \alpha_n$. Soit $a = a(D) = \sum a_\alpha D^\alpha$, $|\alpha| \leq m$, un opérateur différentiel à coefficients constants défini sur $C_0^\infty(S)$. On suppose que a est elliptique, c'est-à-dire que $\sum_{|\alpha|=m} a_\alpha \xi^\alpha \neq 0$ pour tout ξ réel et différent de zéro et tout $x \in S$. Considérons l'opérateur a sur l'espace de Hilbert $L^2(S)$ et supposons qu'il a des extensions A autoadjointes et inférieurement bornées. Si $S = R^n$, l'extension $A = A_0$ est unique. En effet, $A_0 = \mathcal{F}^{-1}a(.)\mathcal{F}$, ou $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier usuelle et $a(\xi) = \sum a_\alpha \xi^\alpha$ est le polynome caractéristique de a.

Soit $\{E_\lambda\}$ la famille spectrale de A. Si A est du type considéré, E_λ est un opérateur intégral de noyau $e(\lambda, x, y)$, qui est la fonction spectrale de A. Elle est du type de Carleman, de sorte que l'intégrale

$$e(\lambda, f, y) = \int_S e(\lambda, x, y) f(x)\, dx$$

existe pour toute fonction $f \in L^2(S)$. La fonction spectrale de A_0 est donnée par

$$e_0(\lambda, x, y) = (2\pi)^{-n} \int_{a(\xi)<\lambda} \exp(-i(x-y)\xi)\, d\xi$$

et l'on a aussi

$$e_0(\lambda, f, y) = (2\pi)^{-n} \int_{a(\xi)<\lambda} \exp(iy\xi)\,(\mathcal{F}f)(\xi)\, d\xi.$$

Posons $\partial^\alpha = i^{|\alpha|\alpha}$, $\partial^{\alpha,\beta} = \partial_x^\alpha \partial_y^\beta$,

$$I^k\sigma(\lambda) = \Gamma(k)^{-1}(\lambda-\lambda_0)^{1-k} \int_{\lambda_0}^{\lambda} (\lambda-\mu)^{k-1}\, d\sigma(\mu) \qquad (k \geqq 1)$$

et prenons le nombre λ_0 tel qu'il soit une borne inférieure de toute transformation A_0 ou A considérée. Les théorèmes suivants donnent des estimations pour $\lambda \to +\infty$, qui sont uniformes sur toute partie compacte de $S \times S$ et de S respectivement.

THÉORÈME 1 :

$$I^k \partial^{\alpha,\beta}(e(\lambda, x, y) - e_0(\lambda, x, y)) = O(1)\, \lambda^{\frac{n+|\alpha|+|\beta|-k}{m}}.$$

Ce théorème a été démontré par M. Gårding ([2]) dans le cas $|\alpha| = |\beta| = 0$.

THÉORÈME 2. — *Pour tout $f \in L^2(S)$ on a*

$$I^k \partial^\alpha (e(\lambda, f, y) - e_0(\lambda, f, y)) = o(1)\, \lambda^{\frac{n+2|\alpha|+1-2k}{2m}}.$$

Le même résultat avec $|\alpha| = 0$ et $O(1)$ dans le second membre a été obtenu dans un travail non publié de M. Ganelius.

Soit j un nombre réel positif, V un voisinage du point y et $L_s^2(V)$ le sous-ensemble de $L^2(S)$ dont les éléments ont leurs dérivées d'ordre $\leqq s$ dans $L^2(V)$.

THÉORÈME 3. — *Si $f \in \mathcal{D}_{Aj}$ et si $f(x) = 0$ dans V, alors*

$$I^k \partial^\alpha e(\lambda, f, y) = o(1)\, \lambda^{\frac{n+2|\alpha|+1-2jm-2k}{2m}}.$$

Ici le second membre tend vers zéro si k est suffisamment grand de sorte qu'on a une propriété de localisation pour la fonction spectrale analogue à celle qu'on connaît pour les séries de Fourier. Le théorème suivant donne une condition suffisante pour la convergence.

THÉORÈME 4. — *Si $f \in \mathcal{D}_{Aj} \cap L_s^2(V)$, $s > |\alpha| + n/2$, $2k \geqq n + 2|\alpha| + 1 - 2jm$, on a*

$$\lim_{\lambda \to +\infty} I^k \Gamma(k)\, \partial^\alpha e(\lambda, f, y) = \partial^\alpha f(y).$$

Nous avons aussi obtenu des théorèmes semblables pour des opérateurs elliptiques à coefficients variables.

Les démonstrations utilisent un théorème taubérien de M. Ganelius [3] et une estimation de la fonction de Green de l'opérateur $A - \partial/\partial t$ de M. Gårding [2].

(*) Séance du 17 novembre 1958

(1) *Voir*, par exemple, un exposé récent de M. Levitan, *Usp. Mat. Nauk.*, 11, 1956, p. 117.

(2) *Kungl. Fysiografiska sällskapets i Lund Förhandlingar*, 24, n° 21, 1954.

(3) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 719.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur la définition d'une intégrale définie quand l'intervalle d'intégration contient un point singulier. Application à la sommation des séries divergentes à termes positifs.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Georges Darmois.

On définit généralement la valeur de l'intégrale $I = \int_a^b f(x)\,dx$, lorque f comporte par exemple un pôle simple $x = c$ entre a et b, par la limite pour $\varepsilon = 0$, de la somme des deux intégrales $\int_a^{c-\varepsilon} f(x)\,dx$ et $\int_{c+\varepsilon}^b f(x)\,dx$.

Il semble intéressant de calculer plutôt l'intégrale en joignant, dans le plan complexe $x+yi$, les points $c-\varepsilon$ et $c+\varepsilon$ par un demi-cercle de rayon ε, au-dessus ou au-dessous de l'axe Ox, ce qui permet diverses généralisations.

D'abord, observant que le calcul de I a quelque analogie avec un problème de prolongement analytique, on jugerait désirable d'aller de a à b, par un trajet continu.

Mais surtout la méthode de sommation d'Émile Borel pour les séries divergentes perd sa justification si la fonction associée présente une singularité. Ainsi, Borel associait à la série $\sum n!$ la fonction $1/(1-z)$, de sorte que cette série recevait pour somme $\int_0^\infty \frac{e^{-z}}{1-z}\,dz$, intégrale classique qu'on évalue comme il a été dit ci-dessus, malgré la singularité en $z=1$, et qui se trouve égale à $-0{,}30282\ldots$.

Or, Borel avait suggéré qu'on pouvait, dans l'application générale de sa méthode, aller à l'infini dans n'importe quelle direction du plan complexe. Effectivement, si l'on intègre de 0 à $i\infty$, on évite la singularité. Mais le théorème de Cauchy montre que les deux évaluations ne sont équivalentes que si l'on va de 0 à $+\infty$ en suivant l'axe réel de 0 à $1-\varepsilon$, contournant la singularité par un demi-cercle entre $1-\varepsilon$ et $1-\varepsilon$ et poursuivant alors sur l'axe réel de $1+\varepsilon$ à $+\infty$. Si le demi-cercle est du côté des y positifs, on ajoute ainsi à la valeur classique la quantité $+\pi i/e$, mais $-\pi i/e$ si l'on contourne du côté

des y négatifs. On est donc conduit à donner à la série $\sum n!$ les deux déterminations complexes $-0,30282\ldots\pm\pi i/e$.

Mais il y a plus. Voulant éviter, dans l'application de la méthode de Borel, la nécessité d'un prolongement analytique, nous avions indiqué la procédure suivante ([1]) pour obtenir une fonction associée toujours entière. Exposons-la sur l'exemple de la série $\sum n!$

Sans avoir apporté à cette technique une justification complète, nous avons admis provisoirement comme plausible la possibilité de ralentir la divergence en intercalant, entre deux termes consécutifs, un ou plusieurs zéros [disons sans insister et reconnaissant la nécessité d'une démonstration rigoureuse ultérieure, que cela se rattache à la relation que nous avons introduite ([2]) entre la sommation des séries divergentes et l'interpolation conservée par les transformations]. Si donc, dans le cas présent, on insère un zéro entre deux termes consécutifs, l'intégrale de Borel devient, si l'on n'explicite pas les termes nuls :

$$\int_0^\infty e^{-z}\,1+\left[\frac{1!}{2!}z^2+\frac{2!}{4!}z^4+\ldots+\frac{n!}{(2n)!}z^{2n}+\ldots\right]dz.$$

La fonction entre crochets est entière (la procédure serait l'inverse de la généralisation apportée par Borel à sa méthode). Mais l'intégrale ainsi écrite serait infinie. Usant alors de la possibilité, à laquelle nous avions été conduit par une voie très spéciale, d'aller à l'infini selon une direction du plan complexe telle que l'intégrale ait un sens, nous avions posé

$$z^2=-u^2,$$

soit $z=\pm ui$, u recevant la valeur $+\infty$. L'intégrale se formule alors :

$$\int_0^\infty(\sin u\mp i\cos u)\left[1-\frac{u^2}{2}+\frac{u^4}{12}-\ldots+(-1)^n\frac{n!}{(2n)!}u^{2n}+\ldots\right]du.$$

La fonction entre crochets est entière et l'intégrale a par elle-même un sens. Nous avons calculé (c'est assez pénible) sa valeur numérique. Nous l'avons trouvée égale, avec toute la précision donnée au calcul (quelques dix-millièmes pour la partie réelle, quelques millièmes pour le coefficient de i), à la valeur obtenue par la méthode précédente, de principe totalement différent, soit $-0,3028\ldots\pm\pi i/e$. [Nous indiquons en passant que nous rejetons aujourd'hui la procédure que nous avions indiquée antérieurement ([1]) et consistant à adopter, pour somme de la série, la moyenne des déterminations obtenues selon les différentes directions retenues dans le plan complexe pour aller à l'infini, estimant plus correct de laisser leur existence à chaque détermination].

On peut donner un autre recoupement encore. Représentant $-i$, défini par $(1-2)^{-1/2}$ par la série divergente $1+\sum_0^\infty[1.3\ldots(2n+1)]/[1.2\ldots(n+1)]$,

et multipliant, selon la règle ordinaire, cette série par la série $\sum n!$, on obtient une série divergente qui, sommée, donne π/e à la précision du calcul.

On voit que la bonne définition d'une intégrale définie portant sur une fonction singulière ne peut guère être laissée à l'arbitraire; et d'autre part il est suggéré que les séries à termes positifs fortement divergentes ont sans doute en général une somme imaginaire dont on ne calcule d'ordinaire que la partie réelle

(1) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 282.
(2) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n°s 207 et 238.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Étude de canons plans à la cuve rhéographique par la méthode d'injection du courant.* Note (*) de M. **Jacques Bonnerot**, transmise par M. Joseph Pérès.

La cuve rhéographique est le seul moyen pratique d'étude des canons mais malheureusement elle ne résout que l'équation de Laplace $\Delta U = 0$. En fait, les phénomènes de charge d'espace ne sont pas négligeables et pour se rapprocher de la vérité il faut essayer de résoudre non plus l'équation de Laplace mais l'équation de Poisson : $\Delta U = \rho/\varepsilon$.

La méthode de résolution qui sera développée ici est basée sur le fait que la charge d'espace est simulée par des courants injectés au moyen de sources convenablement placées dans le modèle de la cuve. M. Hollway a montré qu'un cylindre de charge d'espace de rayon r peut être représenté par une seule sonde. Pour cela il y a des cotes à respecter. Soit h la hauteur d'eau. La partie dénudée de la sonde doit être comprise entre $h/2$ et la surface de l'eau et d'autre part la distance entre le sommet de la sonde d'injection et la surface de l'eau doit être égale au rayon du cylindre de charge considéré.

Il faut justifier le fait que la loi de Poisson est représentable à la cuve électrolytique.

En effet, il est facile de démontrer que si l'on fait une homothétie sur les longueurs et sur les potentiels, l'équation de Poisson reste valable. Seul le théorème de Gauss permettra de calculer le courant à injecter dans la cuve connaissant la charge existant dans le cylindre homothétique du cylindre considéré dans le modèle à la cuve.

Dans le tube réel, le tube de Gauss s'écrit

$$\varepsilon_0 \iint_{S'} E_n dS = \varepsilon' Q_i$$

et dans le modèle à la cuve : $\gamma \iint_{S'} E'_n dS' = i$, i étant le courant à injecter.

Dans ces conditions le courant i peut s'écrire en fonction de n (homothétie sur les longueurs); n' (homothétie sur les potentiels); γ, conductivité de l'électrolyte; h, k et Δx, hauteur, largeur et longueur du paralléllépipède de

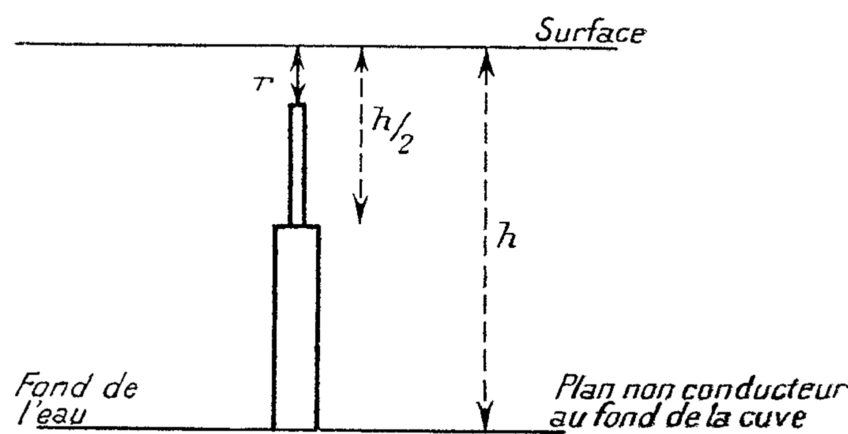


Fig. 1.

(1) Courbe sans charge d'espace

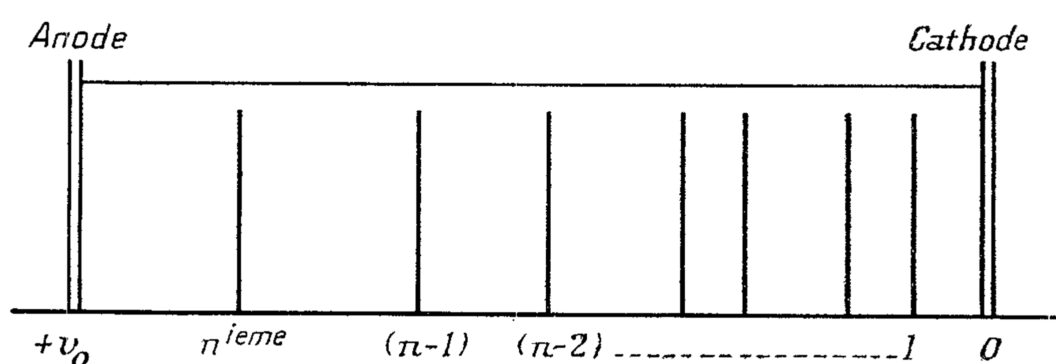


Fig. 2.

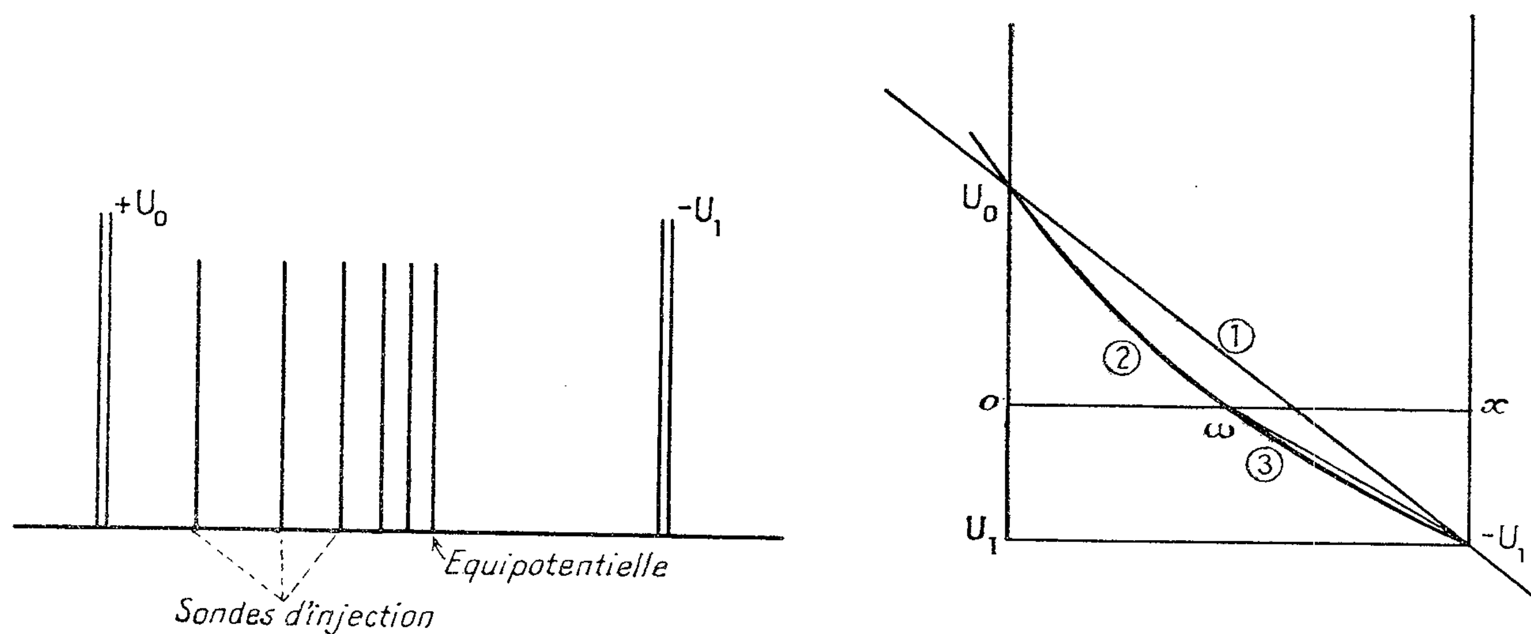


Fig. 3.

(2) et (3) Courbes avec charge d'espace obtenues par la méthode d'injection.

charge considéré à la place du cylindre de charge U le potentiel relevé à la cuve au niveau de la sonde d'injection et I le courant dans le tube réel

$$i = \frac{\gamma}{\varepsilon_0}\,\frac{n'^{\frac{3}{2}}}{n^2}\,\frac{\mathrm{I}}{\sqrt{2\eta \mathrm{U}}}\,hk\,\Delta x, \qquad \eta = \frac{e}{m}.$$

Les expériences n'ont été faites jusqu'à présent que sur des modèles plans : diode avec électrodes infinies et espace réflecteur plan de klystron avec électrodes infinies.

1° *Cas de la diode infinie.* — La loi à vérifier est celle-ci : $x = \mathrm{KU}^{3/2}$.

Pour faire le réglage du courant à injecter, il faut d'abord déterminer la valeur de la conductivité γ. Au moyen de la formule précédente il est possible de calculer le courant à injecter. On injecte du courant sur la dernière sonde seulement. On relève le potentiel au niveau de la sonde n et de la sonde $(n-1)$ et l'on injecte à ce moment-là sur les deux dernières et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on arrive à la première. A ce moment-là il faut s'assurer que le champ est nul sur la cathode; s'il n'est pas nul on agit sur un potentiomètre général qui fait varier tous les courants injectés dans les différentes sondes proportionnellement. A partir de ce moment-là, la convergence du système est très rapide. L'accord entre la théorie et la pratique est de l'ordre de 2 à 3 %.

2° *Cas du réflecteur plan infini.* — La manipulation est menée de la même façon que la précédente. Il est facile de démontrer que les deux courbes au point ω ont même tangente. Les équations des deux courbes sont obtenues par intégration de

$$(2) \qquad \frac{d^2\mathrm{U}}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon_0\sqrt{2\eta}\sqrt{\mathrm{U}}} \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2\mathrm{U}}{dx^2} = 0.$$

Ici encore l'accord entre l'expérience et la théorie est excellent, en effet, l'erreur sur la position de l'équipotentielle zéro est inférieure à 3 %.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Détermination de différentes fonctions de répartition relatives à un groupe de lignes téléphoniques sans dispositif d'attente.* Note de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Henri Villat.

Le calcul de la répartition des appels refusés par un groupe de $s \geqq 1$ lignes téléphoniques interchangeables sans dispositif d'attente, de même que celui de la répartition des appels servis par ce groupe, est ramené dans des hypothèses très générales à un problème concernant des systèmes d'équations intégrales linéaires.

Soient $\mathrm{X}_0 \leqq \mathrm{X}_1 \leqq \ldots$ les instants de lancement et T_0, T_1, ... les durées de communication (virtuelles) des appels successifs. Nous considérons les T_i ainsi que les intervalles $\mathrm{Y}_i = \mathrm{X}_{i+1} - \mathrm{X}_i$ comme des variables aléatoires indépendantes, ayant respectivement $f_1(t)$ et $f_2(y)$ pour fonctions de répartition (f. r.), et supposons que : 1° $\mathrm{E}(\mathrm{T}_1) < \infty$; 2° $f_2(y)$ est continue. Par $\mathrm{X}_n + t_{n\nu}$ ($\nu = 1, \ldots, s$) nous désignons les s dernières fins de communications d'indices $< n$, par $s(x)$ la fonction de Heaviside et par s_n l'indicateur de l'événement « *le* $n^{\text{ième}}$ *appel est servi* »; nous posons $s'_n = 1 - s_n$. En outre nous

utilisons les notations

$$C_\zeta = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{-iN}^{iN} \ldots \frac{d\zeta}{\zeta}, \qquad C_q = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{-iN+\delta}^{iN+\delta} \ldots \frac{dq}{q},$$

$$C_\nu = \lim_{N_\nu \to \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{-iN_\nu+\delta}^{iN_\nu+\delta} \ldots \frac{dz_\nu}{z_\nu} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots; \delta > 0),$$

$$\sigma_\lambda = \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu, \qquad \Omega_s = \sum_{\lambda=0}^{s} \sum_{1', \ldots, \lambda'=1}^{s}, \qquad \varepsilon_i(\zeta) = \int_{-0}^{\infty} e^{\zeta t} df_i(t) \qquad [i = 1, 2; \mathrm{R}(\zeta) \leqq 0],$$

$$h(q, x) = \frac{x \varepsilon_2(-q)}{1 - x\varepsilon_2(-q)}.$$

La probabilité de l'événement « *les appels* $n^{\text{ième}}$ *et* $(n+r+1)^{\text{ième}}$, *d'écart* $X_{n+r+1} - X_n < t$, *sont refusés, les appels intermédiaires étant servis* » est égale à

$$(1) \qquad g_{nr}(t) = \mathrm{E} s'_n s_{n+1} \ldots s_{n+r} s'_{n+r+1} s(t - X_{n+r+1} + X_n) = C_q e^{qt} \gamma_{nr}(q),$$

où $\mathrm{E} = \mathrm{E}(\ldots | t_{0\nu})$ et où nous avons posé

$$(2) \qquad \gamma_{nr}(q) = \mathrm{E}\chi_{nr}(q), \qquad \chi_{nr}(q) = s'_n s_{n+1} \ldots s_{n+r} s'_{n+r+1} \exp[-q(X_{n+r+1} - X_r)].$$

Comme, pour tout m, les $t_{m+1,\nu}$ s'expriment par les seules grandeurs T_m, Y_m, $t_{m1}, \ldots, t_{ms}$, l'opération E peut être conçue comme une itération d'opérations $\mathrm{E}(\ldots | t_{m\nu}) = \int_{-0}^{\infty} df_1(t_m) \int_0^\infty df_2(y_m) \mathrm{E}(\ldots | t_{m+1,\nu})$. Sauf pour des événements de probabilité nulle, il vient $s_m = 1 - s \min_{\nu=1,\ldots,s} t_{m\nu}$ et en partant de la formule $s'_{n+r+1} = \prod_{\nu=1}^{s} C_\nu \exp(z_\nu t_{n+r+1,\nu})$ on peut représenter $\mathrm{E}(\chi_{nr}(q) | t_{m\nu}) (m = n+r+1, \ldots, 0)$ par une somme d'intégrales de Fourier par rapport aux $t_{m\nu}$. Pour la fonction génératrice des γ_{nr} on obtient ainsi ([1])

$$(3) \qquad \sum_{n,r=0}^{\infty} z^n x^r \gamma_{nr}(q) = \Omega_s C_1 \ldots C_\lambda \exp\left(\sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu t_{0\nu'}\right) [1 - z\varepsilon_2(-\sigma_\lambda)]^{-1} u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda).$$

Les $s+1$ fonctions $u_\lambda = u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; z, x, q)$ satisfont pour $|x| \leqq 1$, $|z| < 1$ aux équations intégrales linéaires

$$(4) \qquad u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) - C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1] h(\zeta + \sigma_\lambda, z) u_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0 \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(5) \qquad \Omega_s u_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = \Omega_s \varepsilon_2\left(-q - \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_{\nu'}\right) V_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}),$$

les $V_\lambda = V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; x, q) (\lambda = 0, \ldots, s)$ devant être tirées des équations

$$(6) \qquad [1 - x\varepsilon_2(-\sigma_\lambda - q)] V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) - x C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1] \varepsilon_2 - (\zeta - \sigma_\lambda - q) \times V_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0 \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(7) \qquad \Omega_s V_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = 1.$$

Pour $|x| \leq 1$, $|z| \leq \text{Cte} < 1$, toutes les u_λ et V_λ sont holomorphes pour $R(z_1), \ldots, R(z_\lambda) > 0$, ainsi que continues et bornées pour $R(z_1), \ldots, R(z_\lambda) \geq 0$. Pour $s = 1$, la résolution des dernières équations est immédiate, quelles que soient $f_1(t)$ et $f_2(y)$. Pour $s > 1$, et $\varepsilon_1(\zeta)$ rationnelle, les u_λ et V_λ s'obtiennent en résolvant plusieurs systèmes d'équations algébriques linéaires. En particulier, la formule (3) prend pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$, donc $\varepsilon_1(\zeta) = 1/(1-\zeta)$, et $t_{01} < 0, \ldots, t_{0s} < 0$ [le deuxième membre se réduisant alors à $u_0/(1-z)$] la forme

$$(8) \qquad \sum_{n,r=0}^{\infty} z^n x^r \gamma_{nr}(q) = \frac{1}{1-z} F_s(1, z) \frac{1}{x} F_s(q, x)[F_{s+1}(q, x)]^{-1},$$

où nous avons posé

$$(9) \qquad F_s(q, x) = \sum_{\mu=0}^{s} C_s^\mu \prod_{\nu=0}^{\mu-1} h^{-1}(q+\nu, x).$$

Comme $\sum_{r=0}^{\infty} \gamma_{nr}(0) = \sum_{r=0}^{\infty} g_{nr}(\infty) = E s'_n$, (8) donne, pour $q = 0$, $x = 1$, la relation $\sum_{n=0}^{\infty} z^n E s'_n = [F_s(1, z)/(1-z)]$; donc dans le cas présent les $\gamma_{nr}(q)/E s'_n$, transformées de Laplace (t. L.) des probabilités conditionnelles $g_{nr}(t)/E s'_n$, ne dépendent pas de n et ont $x^{-1} F_s(q, x)[F_{s+1}(q, x)]^{-1}$ pour *f. g.* La fonction $F_s(q, 1)[F_{s+1}(q, 1)]^{-1}$, somme de ces t. L., qui est la t. L. de la f. r. des intervalles entre des appels refusés subséquents, a été construite par C. Palm (²).

En remplaçant dans (1) et (2), tous les s_m par des s'_m et inversement, on obtient la probabilité $g_{nr}(t)$ de l'événement « *les appels* $n^{\text{ième}}$ *et* $(n+r+1)^{\text{ième}}$, *d'écart* $< t$, *sont servis, les appels intermédiaires étant refusés* ». Alors (3) reste valable, pourvu que les deuxièmes membres de (4) et (5) soient remplacés respectivement par

$$\delta_{\lambda 0}\,\varepsilon_2(-q) - \delta_{\lambda, s-1}[1 - x\varepsilon_2(-q)]\, C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta) - 1]\, h(\zeta + \sigma_{s-1} + q, x)$$

et par 0. En particulier on obtient ainsi pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ et $n \to \infty$ (donc en état d'équilibre statistique) l'expression

$$(10) \quad \varepsilon_2(-q) - \frac{p_\infty^s}{1 - p_\infty^s} \frac{1 - \varepsilon_2(-s)}{\varepsilon_2(-s)} [1 - x\varepsilon_2(-q)]\varepsilon_2(-s-q)[1 - x\varepsilon_2(-s-q)]^{-1}$$

pour la f. g. des t. L. des probabilités pour qu'un appel, sachant qu'il est servi, soit séparé de l'appel subséquent servi par un intervalle $< t$ et par $r = 0, 1, \ldots$ appels refusés; ici $p_\infty^s = [F_s(1, 1)]^{-1}$ (³) est la probabilité de refus (de perte) d'un appel. Pour $x = 1$, (10) devient la t. L. de la f. r. des intervalles entre des appels servis voisins. Dans le cas d'une répartition poissonnienne des appels

offerts ($f_2 = 1 - e^{-ct}$), cette f. r. est égale à

$$1-(1-p_\infty^s)^{-1}\left[\left(1+\frac{c}{s-c}p_\infty^s\right)e^{-ct}-\frac{s}{s-c}p_\infty^s e^{-st}\right] \qquad \left[c \neq s;\ p_\infty^s = \frac{c^s}{s!}\left(\sum_0^s \frac{c^\nu}{\nu!}\right)^{-1}\right].$$

(1) *Cf.* F. Pollaczek, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1764 [equ. (1)].

(2) C. Palm, *Ericsson Technics*, fasc. 44, 1943 (chap. 3). *Cf.* aussi S. Ekberg, *Tele*, n° 1, 1958, Stockholm (chap. 2).

(3) F. Pollaczek, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1469 [équ. 5)].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une généralisation de la méthode du pari d'Émile Borel.* Note de M. **Pierre Massé**, présentée par M. Georges Darmois.

Soit un événement X auquel un individu attribue une probabilité subjective Pr X. Pour savoir si la probabilité subjective Pr X est inférieure ou supérieure à une probabilité connue a, on offre à l'individu considéré l'option entre parier pour l'événement X, ou parier pour un événement A de probabilité a. Le gain de l'un ou de l'autre pari rapporte la même somme, la perte ne coûte rien.

La *méthode du pari* postule que l'individu parie pour X s'il estime $\mathrm{Pr}\,X > a$ et pour A s'il estime $\mathrm{Pr}\,X < a$. Ainsi, grâce au choix de l'individu, « nous connaîtrons la relation qu'il établit entre la valeur inconnue Pr X de la probabilité et la valeur a » (1).

Cette position du problème est trop étroite, car le comportement qu'elle postule ne dépend pas de la quantité d'information I sur laquelle repose l'estimation de Pr X. Or, « seul l'infini pouvant vaincre le hasard » (Borel), tant que I reste fini, il y a dans l'estimation de Pr X une part d'information acquise et une part d'arbitraire initial (dans le processus de Bayes, la probabilité *a priori* $\mathrm{Pr}^0\,X$).

La méthode de Borel vaut pour le cas-limite où I est très grand. Par contre, dans le cas-limite où I est nul (ignorance absolue) il faut se tourner vers un autre critère, comme le minimax de Wald et Savage. Entre ces deux cas-limite, on a besoin d'une théorie plus nuancée, introduisant la quantité d'information dans le comportement.

Le comportement envisagé ici pour le cas d'information incomplète consiste à remplacer la stratégie pure d'Émile Borel par une *stratégie mixte*, partageant le pari entre X et A dans un rapport à définir, ou, si le partage est interdit par la règle du jeu, choisissant entre le pari pour X et le pari pour A au moyen d'un tirage au sort auxiliaire suivant des probabilités à définir.

Tout d'abord, dans le cas de l'information nulle, le principe du *regret*

minimax consiste à parier pour A avec la probabilité a et pour X avec la probabilité $1 - a$.

Dans le cas de l'information finie, la probabilité *a posteriori* est, comme le montre le processus de Bayes, fonction de la probabilité *a priori* et de l'information acquise :

$$\text{Pr}\,X = f(I, \text{Pr}^0 X). \tag{1}$$

On n'a plus le droit d'appliquer le principe minimax pour savoir si l'on doit parier pour A ou pour X parce qu'on n'est plus dans le cas d'ignorance absolue considéré plus haut : on sait quelque chose, et il faut en tenir compte.

Pour I donné, il existe une relation biunivoque entre $\text{Pr}^0\,X$ et $\text{Pr}\,X$, ces deux probabilités variant d'ailleurs dans le même sens. Appelons $b\,(I)$ la valeur de la probabilité *a priori* pour laquelle la probabilité *a posteriori* prend la valeur a :

$$a = f(I, b), \tag{2}$$

$\text{Pr}\,X < a$ et $\text{Pr}^0\,X < b$ sont alors deux formes de la même relation d'inégalité.

L'option entre les paris pour X et A est donc *équivalente* à l'option entre des paris pour deux événements fictifs Y et B, Y régi par la probabilité inconnue $\text{Pr}^0\,X$, B de probabilité connue $b\,(I)$.

Comme on ne sait rien sur $\text{Pr}^0\,X$, on se trouve, pour le pari fictif, dans des conditions relevant du principe minimax. La solution consiste ainsi (la probabilité a du cas précédent étant remplacée par b) à parier pour Y, — donc pour X —, avec la probabilité $1 - b$, et à parier pour B — donc pour A —, avec la probabilité b.

Ainsi, l'ignorance engendrant l'hésitation, principe minimax et stratégie mixte restent-ils valables pour tout état incomplet de l'information. Mais le développement de celle-ci modifie la probabilité $b\,(I)$ qui intervient dans la définition de la stratégie mixte.

Il est facile de voir, d'ailleurs, que si, à la limite, X est plus probable que A, $b\,(I) \to 0$, et que, dans le cas contraire, $b\,(I) \to 1$, de sorte que pour I très grand on retrouve la règle de Borel.

On a ainsi un critère fournissant une ligne de conduite continue entre les cas extrêmes de l'information nulle et de l'information infinie.

(1) *Valeur pratique et Philosophie des Probabilités*, chap. V, § 48, p. 84-86.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la notion de spin en Hydrodynamique relativiste des masses fluides en rotation.* Note (*) de M. **Maurice Kléman**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une définition du spin en Hydrodynamique relativiste et une généralisation sur un cas particulier du théorème classique d'équiprojectivité des vitesses du corps solide.

1. Dans une Note précédente, l'étude du vecteur $\mathcal{M}_{\mu\nu} G^{\mu}$ nous avait conduit à montrer l'existence d'un axe particulier du corps relativiste, l'axe central. Il est évidemment tentant d'étudier le dual du vecteur précédent, que nous noterons

(1) $$M_0 S_\nu = \widetilde{\mathcal{M}}_{\mu\nu} G^{\mu}, \qquad \text{où} \qquad \widetilde{\mathcal{M}}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} \mathcal{M}^{\alpha\beta}.$$

Nous allons montrer que S_ν est indépendant du point d'espace-temps où il est calculé. On peut en effet écrire S_ν sous la forme développée

(2) $$F_{\lambda\mu\nu} = \mathcal{M}_{\lambda\mu} G_\nu + \mathcal{M}_{\mu\nu} G_\lambda + \mathcal{M}_{\nu\lambda} G_\mu,$$

où λ, μ, ν forment une permutation circulaire. $F_{\lambda\mu\nu}$ est un tenseur du troisième ordre, entièrement antisymétrique, donc un pseudo-vecteur.

Posant $M_{\mu\nu} = \int (x_\mu T_{\nu 0} - x_\nu T_{\mu 0})\, dv$, on a

(3) $$\mathcal{M}_{\mu\nu} = M_{\mu\nu} + Y_\nu G_\mu - Y_\mu G_\nu.$$

Sous cette forme, on vérifie facilement que, quel que soit $\{Y_\alpha\}$, on a

$$F_{\lambda\mu\nu} = M_{\lambda\mu} G_\nu + M_{\mu\nu} G_\lambda + M_{\nu\lambda} G_\mu. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Dans le repère particulier Π_0, défini par $G_i = 0$, nous pouvons interpréter les trois composantes d'espace de $\mathcal{M}_{\mu\nu}$ et comme les composantes du moment cinétique interne (spin), et les trois composantes de temps comme les composantes de la distance à l'axe central; on a en effet

$$F^0_1 = G_0 \mathcal{M}^0_{32} = \pm M_0 \mathcal{M}^0_{32} = M_0 S^{1,0},$$
$$M_0^2 R^0_1 = G_0 \mathcal{M}^0_{10} = \pm M_0 \mathcal{M}^0_{10}.$$

Enfin, dans le même repère,

$$S_0 = G_1 \mathcal{M}^0_{23} + G_2 \mathcal{M}^0_{31} + G_3 \mathcal{M}^0_{12} = 0$$

apparaît comme le produit scalaire du moment cinétique (spin) par la quantité de mouvement totale : c'est le comoment classique d'un système de vecteurs.

Remarquons de plus que $dS_\nu / d\tau = 0$.

Notre définition du spin est fort avantageuse, puisqu'elle possède les propriétés du spin de la théorie quantique (le même en tous les points, indépen-

dance par rapport au temps). D'autre part, c'est une densité vectorielle du genre espace, qui n'offre donc pas prise aux critiques que M. Louis de Broglie [1] a formulées à l'égard des densités tensorielles ($\mathfrak{M}_{\nu\mu}$) conçues comme spin. Vigier et Bohm [2], ainsi que Halbwachs [3] avaient déjà introduit un moment cinétique du même type que le nôtre, mais défini en un point très particulier du corps relativiste, et qui n'était indépendant du temps que pour le mouvement à la Weyssenhoff [4], [2].

2. On peut, en chaque point de l'espace-temps, définir des invariants d'un type moins général que le précédent. Ainsi, si l'on se restreint aux dérivées premières $v_\mu = dY_\mu/d\tau$ le long de la ligne de courant

$$\sigma_\nu = \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} v^\mu, \tag{4}$$

$$\mathfrak{M}_0 \rho_\nu = \mathfrak{M}_{\mu\nu} v^\mu, \tag{5}$$

En utilisant la relation

$$v_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) u_\nu - \dot{\mathcal{R}}_\nu, \tag{6}$$

démontré dans une Note précédente, on peut exprimer σ_ν et ρ_ν en fonction de S_ν et R_ν, il vient

$$\sigma_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) S_\nu - \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu, \tag{7}$$

$$M_0 \rho_\nu = -(u_\alpha v^\alpha) M_0 R_\nu - \mathfrak{M}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu. \tag{8}$$

On peut étudier le cas particulier

$$u_\alpha \dot{v}^\alpha = 0. \tag{9}$$

Cette relation signifie que le produit $u_\alpha v^\alpha$ est constant le long d'une ligne de courant, ou encore que toutes les vitesses unitaires le long d'une ligne de courant ont même projection sur l'axe central. Ce théorème ressemble au théorème d'équiprojectivité des vitesses de la Mécanique classique.

3. En particulier, on peut se donner comme définition du corps « solide » relativiste le cas où sur toutes les lignes de courant $u_\alpha v^\alpha$ est le même, c'est-à-dire $u_\alpha v^\alpha = -1$. Le champ des vitesses est alors, comme en Mécanique classique du corps solide, un champ de « moments ». Bien plus, l'équation (7) prend une forme remarquable, qui est celle du théorème de Koenig classique

$$\sigma_\nu = S_\nu - \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu. \tag{10}$$

On peut interpréter σ_ν comme le moment cinétique pris au point quelconque $\{Y_\alpha\}$, S_ν comme le moment cinétique pris autour du centre de masse, et $-\widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu\nu} \dot{R}^\mu$ comme le moment pris en $\{Y_\alpha\}$ d'un point matériel situé sur l'axe, de masse M_0, à la distance R de $\{Y_\alpha\}$. Ceci se voit facilement dans le repère Π_0, où l'on peut écrire

$$-\dot{R}^\mu \widetilde{\mathfrak{M}}_{\mu i} = M_0 (R^j \dot{R}^k - R^k \dot{R}^j), \tag{11}$$

i, j, k formant une permutation circulaire de 1, 2, 3.

Remarquons d'ailleurs que ce cas correspond physiquement au fait que tous les points de la masse fluide se déplacent parallèlement à l'axe central.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) L. DE BROGLIE, *Théorie des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, p. 54.

(2) D. BOHM et J. P. VIGIER, *Phys. Rev.*, **109**, n° 6, 1958.

(3) F. HALBWACHS, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1022 et **243**, 1956, p. 1098.

(4) J. WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Polonica*, **9**, 1947, p. 7.

ÉLECTRICITÉ. — *Générateurs de haute tension à courant de particules électrisées sous pression intérieure.* Note (*) de M. **NGUYEN-TRINH-DZOANH**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le débit de courant haute tension I de notre générateur est pratiquement limité par les décharges défavorables issues des parois de l'ioniseur vers le nuage de particules électrisées ascendantes. Nous avons donc mis la machine d'essai sous pression intérieure et vérifié que le courant I est bien pratiquement proportionnel à la pression.

Soit $\rho = \Sigma_{1\,\mathrm{cm}^3} p \mathrm{E}_1 a^2$ la charge d'espace par 1 cm³ dans le tube T du côté ascendant, où

$$p = 1 + 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}; \qquad \mathrm{E}_1 \# \sqrt{\frac{2i}{k}}; \tag{1}$$

E_1, champ électrique ionisé dû au fil axial; i, courant unitaire d'ionisation; k mobilité des ions; ε et a sont respectivement le pouvoir inducteur et le rayon moyen des particules de verre.

On en déduit facilement, en première approximation, l'expression du débit électrique du générateur à courant de particules électrisées,

$$\mathrm{I} = \frac{3}{4}\frac{p}{\delta}\frac{m_0 \mathrm{E}_1 \mathrm{R}^2 u}{a}, \tag{2}$$

où δ, masse spécifique des particules de verre; R rayon du tube T, u vitesse du courant gazeux et m_0 nombre de grammes de particules dans 1 cm³.

Le courant débité I par la machine est, toutes choses égales, proportionnel à la teneur m_0. Mais le champ électrique $\vec{\mathrm{E}}_3$ créé par le nuage de particules électrisées ascendantes à la sortie de l'ioniseur est lui aussi proportionnel à m_0, et l'on verra que c'est ce champ $\vec{\mathrm{E}}_3$ qui pratiquement limite le courant.

En effet, en un point A quelconque à la sortie de l'ioniseur, le champ électrique $\vec{\mathrm{E}}_3$ est la résultante de trois champs principaux :

1° le champ $\vec{\mathrm{E}}_1$ lui-même (qui n'est pas radial à l'extrémité de l'ioniseur);

2° le champ $\vec{E}_2$ dû à la charge du collecteur;

3° le champ $\vec{E}_3$ mentionné plus haut.

C'est le champ $\vec{E}_3$, à peu près parallèle à l'axe du tube, qui est la composante dominante. D'après Virgitti [1] :

$$\bar{E}_3 = 2\pi\rho R; \qquad \text{or} \quad \rho = \sum_{1\,m^3} p E_1 a^2 = \frac{p E_1 S}{4\pi},$$

S, surface élémentaire des particules dans 1 $cm^3 = 3m_0/a\delta$, d'où

$$|E_3| = \frac{3}{2}\frac{pRm_0}{a\delta}|E_1|$$

et finalement

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3. \tag{3}$$

Applications numériques. — Prenons le cas du régime à la pression atmosphérique. La tension du collecteur $U = 380\,kV$, la tension appliquée au fil $V_1 = 16,5\,kV$ avec les données de la machine : $R = 2,5\,cm$; la distance du collecteur à l'ioniseur $d = 88\,cm$:

$$a \# 5.10^{-4}\,cm, \qquad m_0 \# \frac{20\,g}{54.10^3\,cm^3} = \frac{1}{27}10^{-2}\,g/cm^3.$$

Pour les particules de verre : $\delta \# 2$, $p \# 2$; d'où

$$E_1 = 6,6\,kV/cm, \qquad E_2 = 4,3\,kV/cm, \qquad E_3 = 18,8\,kV/cm.$$

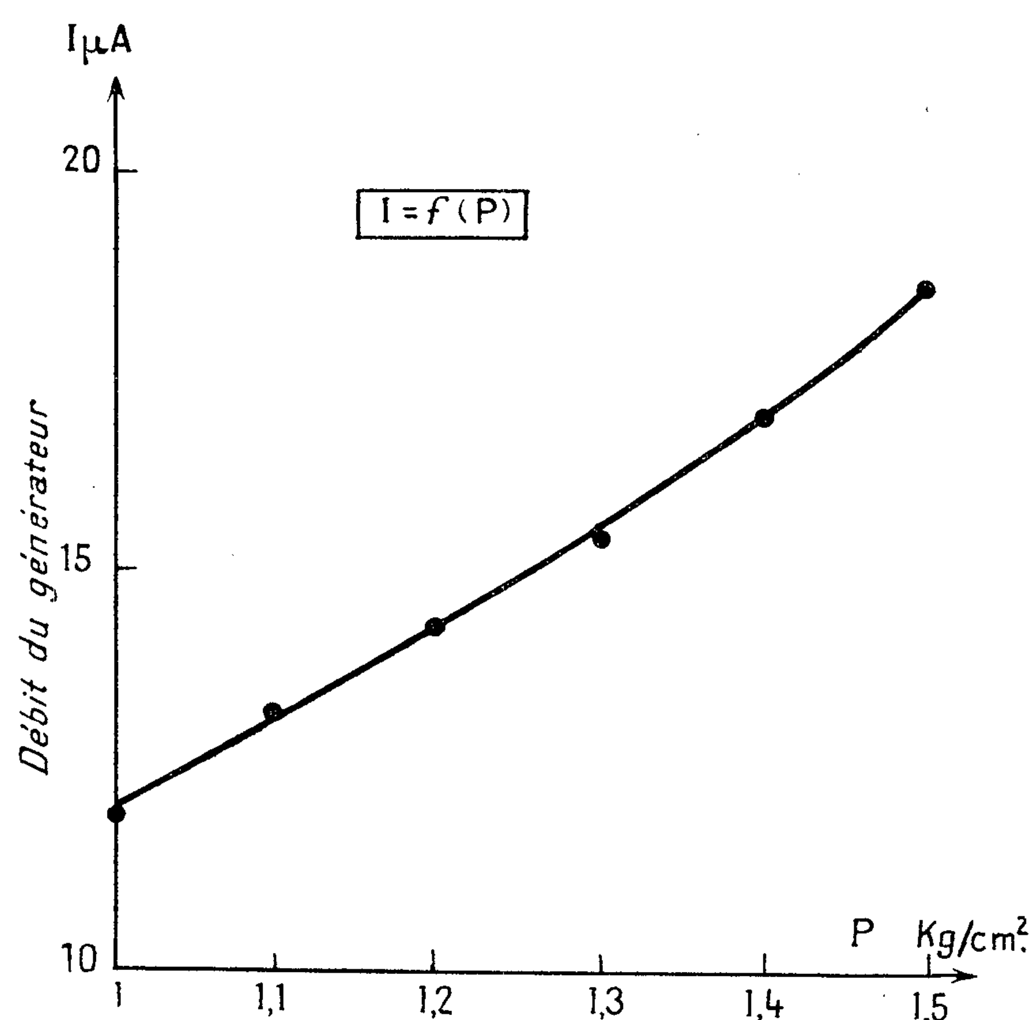
On voit que $\vec{E}$ s'approche bien de la tension de claquage dans l'air.

Lorsque le générateur fonctionne sous une pression déterminée P et fournit une tension fixée U, $\vec{E}_2$ est déterminé. Pour augmenter le débit, on doit faire croître en même temps m_0 (donc E_3), et aussi E_1 pour éviter l'étouffement de l'effet couronne; donc E lui-même croît. A un certain moment, des décharges partent des parois de l'ioniseur reliées à la terre vers le nuage des particules électrisées ascendantes, décharges très visibles à la pression ordinaire (tube T en verre), il s'ensuit immédiatement une décroissance rapide de I et U. D'où l'idée de multiplier la pression intérieure P par λ, le courant I pouvant être porté sensiblement à λI et avec une géométrie convenable, la puissance W à $\lambda^2 W$.

Pas d'objections du côté du champ $\vec{E_1}$ qui n'est pas affaibli par la croissance de P. En effet dans (1), k est inversement proportionnel à P et, d'autre part, l'expérience montre que le courant d'ionisation i utilisable augmente lui-même avec P.

Les prévisions théoriques ont été mises en évidence dans le petit générateur d'essai utilisé. En effet, en nous limitant pour des raisons de sécurité à 500 g

seulement de surpression par rapport à la pression atmosphérique, nous avons pu porter la tension de 380 kV à plus de 500 kV et le courant débité de 12 μA à plus de 18 μA. Le débit électrique pour une tension donnée U du collecteur est pratiquement proportionnel à la pression [courbe $I = f(P)$].



En suivant l'évolution de la teneur en particules du gaz au moyen d'un système de cellules photoélectriques appropriées, installées entre les tubes de canalisation du courant gazeux et l'entrée de l'ioniseur, nous avons constaté en outre que :

1° A partir de la tension-seuil de l'effet couronne, la teneur en particules varie lentement en sens inverse de la tension appliquée au fil central. Cela est dû à la faible précipitation de particules de verre, en particulier sur les parois de l'ioniseur, malgré la vitesse du courant gazeux.

2° L'augmentation de la pression remet dans le circuit, sans courir le risque de décharges défavorables mentionnées plus haut, tout au moins une grande partie, sinon la totalité des particules qui étaient emmagasinées quelque part, par suite de la faible précipitation en question.

Nous signalons enfin que la surpression dans le générateur permet bien de pousser plus loin la tension d'alimentation critique V_{1c} de l'ioniseur correspondant au maximum de débit I. Cette tension V_{1c} croît d'ailleurs proportionnellement avec la pression. Pour une pression P fixée, aussitôt que V_{1c} correspondant est dépassé, on constate que le débit I décroît sensiblement. Cette perte est due sans aucun doute aux décharges nuisibles signalées et constatées à la sortie de l'ioniseur.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) Virgitti, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1085.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés des métaux des terres rares.* Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes**, transmise par M. Francis Perrin.

Pour comprendre le magnétisme des métaux des terres rares, on doit en particulier expliquer : *a.* le signe et la variation des points de Curie paramagnétiques [1]; *b.* l'apparition fréquente du métamagnétisme [2], [3]; *c.* les anomalies de résistivité [4]; *d.* la forme remarquable de la chaleur spécifique magnétique [5].

Nous abordons ces questions en nous limitant provisoirement à la série qui va du gadolinium au thulium, où les ions magnétiques occupent un niveau de moment angulaire J bien défini [1]. La petitesse de la couche (rayon $< 0,1$ Å) rend négligeables les couplages directs d'échange entre ces ions. Ils sont couplés par contre aux électrons de conduction

$$E_{\text{échange}} = \Gamma \sum_i \vec{S}_e . \vec{S}_{fi} \tag{1}$$

$\left(\vec{S}_e\right.$ est le spin d'un électron de conduction, $\vec{S}_{f1}$, $\vec{S}_{f2}$, ... sont les spins des électrons d'un même $\left.\text{ion}\right)$. Nous prenons pour simplifier Γ indépendant du vecteur d'ondes de l'électron de conduction. On prévoit que Γ varie peu dans le groupe (à part de petites modifications liées à celles du rayon de la couche et du paramètre du réseau). Si l'excitation de niveaux où J est modifié est négligeable, on peut remplacer $\sum_i \vec{S}_{fi}$ par $(g-1)\vec{J}$ où g est le facteur de Landé de l'ion. Nous aboutissons ainsi à une interaction

$$E_{\text{échange}} = G\vec{S}_e.\vec{J}\,\delta\left(\vec{R}_e - \vec{R}_0\right) \tag{2}$$

(où $\vec{R}_0$ est la position de l'ion) où G varie essentiellement comme $g-1$.

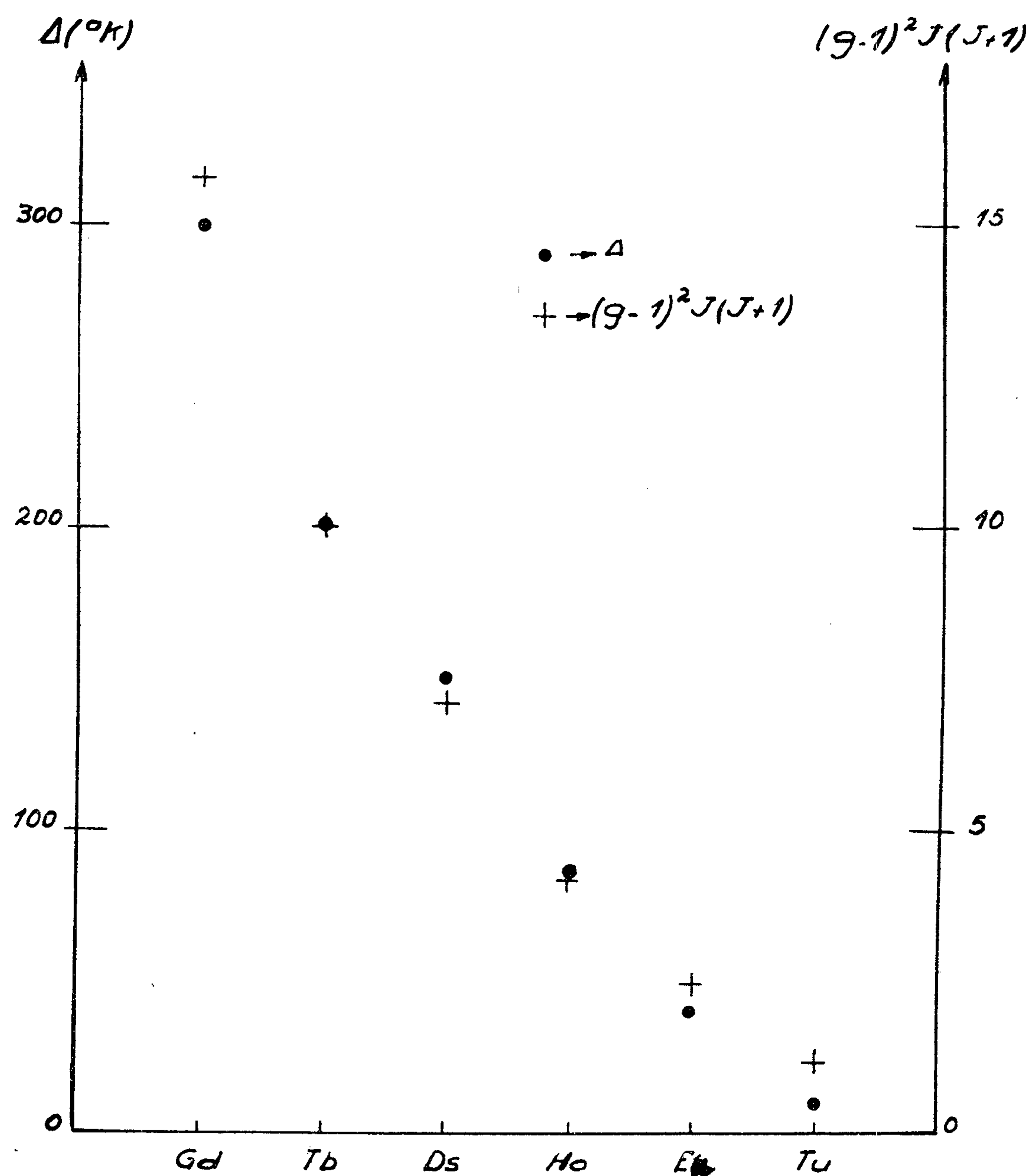
1. Il résulte de (2) une interaction indirecte entre ions, qui vaut, pour une bande de conduction parabolique [6], [7]

$$E_{\text{indirect}} = \frac{9\pi Z^2}{4}\frac{G^2}{v^2 E_F}\sum_{n>m}\vec{J}_n.\vec{J}_m F(2k_F R_{nm}), \tag{3}$$

où $Z(=3)$ est la charge ionique, v le volume atomique, E_F le niveau de Fermi, k_F le vecteur d'ondes correspondant, et $F(\rho) = \rho^{-4}(\rho\cos\rho - \sin\rho)$. On déduit de (3) un point de Curie paramagnétique Δ donné par

$$k_B\Delta = -\frac{3\pi Z^2}{4}J(J+1)\frac{G^2}{v^2 E_F}\sum_n F(2k_F R_{0n}). \tag{4}$$

Pour un métal hexagonal, avec $Z = 3$, la somme $\sum F$ vaut $-(68 \pm 2) 10^{-4}$, Δ est donc positif, et varie comme $(g - 1)^2 J(J + 1)$, ce que l'expérience paraît confirmer (*fig.* 1).



2. Le couplage (2) produit également, dans le domaine paramagnétique, une résistivité par désordre de spin ρ_0 (8), (9), (10) qui est effectivement observée (4). Dans l'approximation de Born, on trouve

$$\frac{\Delta}{\rho_0} = -\frac{6 Z \hbar e^2}{m k_B v} \sum_n F(2 k_F R_{0n}).$$

Cette relation conduirait à des masses effectives m de $3,1 \times$ masse électronique pour Gd et de 4,3 pour Dy.

3. L'équation (3) permet de comparer les énergies de différentes configu-

rations ordonnées. On trouve que les trois arrangements (++++++ ...), (++−−++−−++ ...), (+++−−−+++−−− ...) en plans perpendiculaires à l'axe c ont des énergies qui diffèrent de moins de 4 % : les effets magnétocristallins ont dans ces conditions un rôle décisif pour déterminer l'état de base. Ceci explique la fréquente apparition du métamagnétisme.

4. Le spectre $E_S(\vec{k})$ des ondes de spin déduit de (3) a une forme inhabituelle. Il semble, par l'étude de quelques directions particulières, pour le cas ferromagnétique, que $E_S(\vec{k})$ augmente brutalement pour $k \gtrsim k_c$ où k_c est environ 1/5 du rayon de la première zone. Pour les températures $T \gtrsim k_B^{-1} E_S(k_c)$ la chaleur spécifique, au lieu d'être en $T^{3/2}$, deviendrait constante, et l'aimantation $(M_0 - M_T)$ au lieu d'être en $T^{3/2}$ serait proportionnelle à T, exhibant donc une singularité plus faible que la chaleur spécifique. Ces deux faits sont qualitativement observés sur le gadolinium ([5]), ([11]), ([12]) à une température où les effets d'interaction entre ondes de spin sont encore négligeables ([13]).

En conclusion et malgré la rusticité des approximations, la longue portée et le caractère oscillant des couplages indirects semblent bien être à la base des propriétés magnétiques anormales des métaux de terres rares. Nous avons discuté ces problèmes avec MM. J. Friedel et A. Herpin, et Mme D. Pillard a effectué les calculs numériques.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

([1]) C. Henry La Blanchetais, *C. R. Colloque de Magnétisme*, Strasbourg, 1957, (et références incluses).
([2]) F. Trombe, *C. R. Colloque de Magnétisme*, Strasbourg, 1957, (et références incluses).
([3]) L. Neel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1824.
([4]) S. Levgold, F. H. Spedding, F. Barson et J. F. Elliot, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 129.
([5]) M. Griffel, R. E. Skochdopole et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 657.
([6]) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 45.
([7]) K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 893.
([8]) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 58.
([9]) P. G. de Gennes et J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 71.
([10]) J. Friedel et P. G. de Gennes, *C. R. Colloque Magnétisme*, Strasbourg, 1957.
([11]) J. F. Elliott, S. Levgold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 28.
([12]) J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer et R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 45.
([13]) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1230.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propriétés électriques et magnétiques des lames minces d'antimoine*. Note (*) de MM. **Antoine Colombani**, **Claude Vautier** et **Pierre Huet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il est intéressant d'étudier les propriétés magnétoélectriques de l'antimoine, celui-ci donnant avec les métaux du groupe III (In, Ga) des composés présentant de hautes mobilités électroniques.

Nous donnons dans cette Note les principaux résultats relatifs à la résistivité, l'effet Hall et la magnétorésistance des lames minces d'antimoine obtenues par évaporation thermique, et d'épaisseurs comprises entre 100 Å et 2 500 Å.

En vue d'améliorer la reproductibilité des résultats, nous avons été conduits à recuire ces lames à 350° C sous une pression de 50 cm d'argon. Ce recuit entraîne une diminution d'environ 15 % de la résistivité des lames et rend linéaire la variation de la résistance avec la température. La figure 1 donne la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur, avant et après recuit. Pour les lames d'épaisseurs supérieures à 600 Å, la résistivité est constante et égale à deux fois celle du métal massif.

Effet Hall. — Les tensions de Hall, obtenues dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire au courant et au plan de la lame (champ et courant continus), sont rigoureusement proportionnelles à l'intensité du courant quels que soient le champ magnétique et l'épaisseur du dépôt. Les variations de ces tensions de Hall sont portées en fonction du champ magnétique sur la figure 2 et en fonction de l'inverse de l'épaisseur sur la figure 3. Ces différents résultats permettent le calcul de la constante de Hall R_H, que nous avons portée en fonction de l'épaisseur sur la figure 4. L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

1° La constante de Hall est toujours positive, ce qui entraîne une résultante de conduction par trous. Sa valeur limite, pour le domaine 0-2 500 Å, est 0,15 u. é. m. C. G. S. ; elle est en accord avec la valeur constante de 0,24 u. é. m. C. G. S. trouvée par Leverton et Decker (1) pour le domaine 0,8-2 μ.

2° Dans le domaine de champ magnétique (500 à 35 000 Oersteds) que nous avons utilisé, les tensions de Hall sont rigoureusement proportionnelles au champ (*fig.* 2).

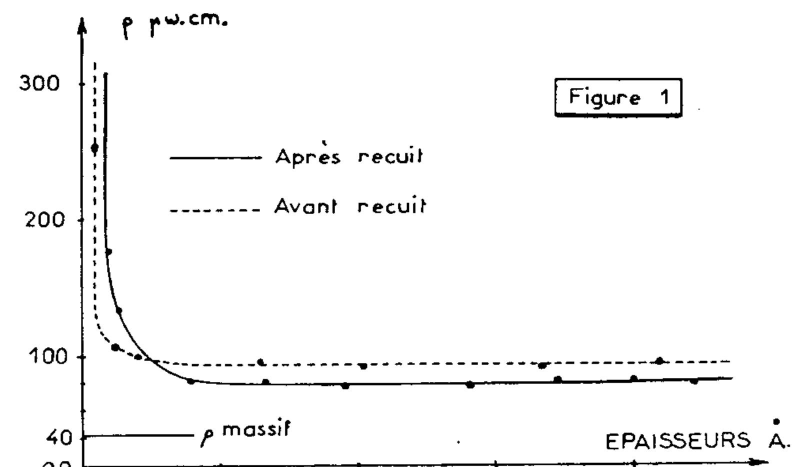
3° Au-dessus de 900 Å les tensions de Hall sont inversement proportionnelles à l'épaisseur (*fig.* 3), ce qui entraîne R_H constant (*fig.* 4).

Magnétorésistance : La magnéto-résistance a été mesurée à l'aide du montage alternatif utilisant l'opposition de phase et d'amplitude que nous avons précédemment décrit (2). Les courbes traduisant les variations de $\Delta R/R$ en fonction du champ pour différentes épaisseurs, ont toutes une allure parabolique (*fig.* 5). La représentation de $\log \Delta R/R$ en fonction de $\log H$ conduit à un faisceau de droites sensiblement parallèles et de pente 2 (*fig.* 6), ce qui permet d'écrire $\Delta R/R = kH^2$ dans le domaine de champ considéré (2 000 à 35 000 Oersteds).

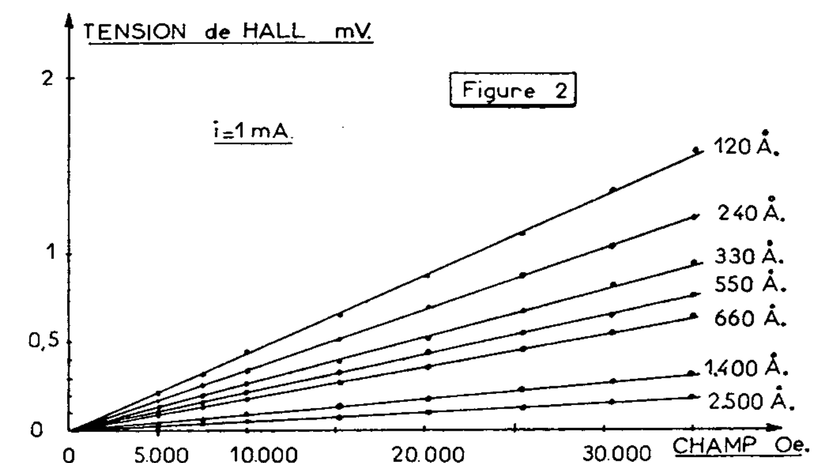
Enfin le réseau de courbes donnant la variation de $\Delta R/R$ en fonction de l'épaisseur (*fig.* 7) montre qu'aux fortes épaisseurs $\Delta R/R$ tend vers une valeur limite, le palier étant pratiquement atteint pour 900 Å.

Confrontation avec la théorie de E. H. Sondheimer (3).

Dans le cas où d/l, rapport de l'épaisseur de la couche au libre parcours



ρ μω.cm.
Figure 1
Après recuit
Avant recuit
ρ massif
EPAISSEURS Å.



TENSION de HALL mV.
Figure 2
i=1 mA.
120 Å.
240 Å.
330 Å.
550 Å.
660 Å.
1.400 Å.
2.500 Å.
CHAMP Oe.

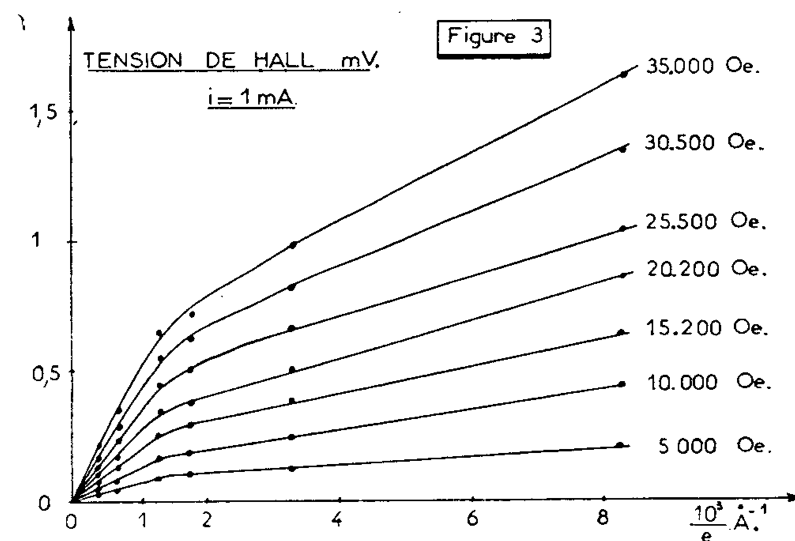
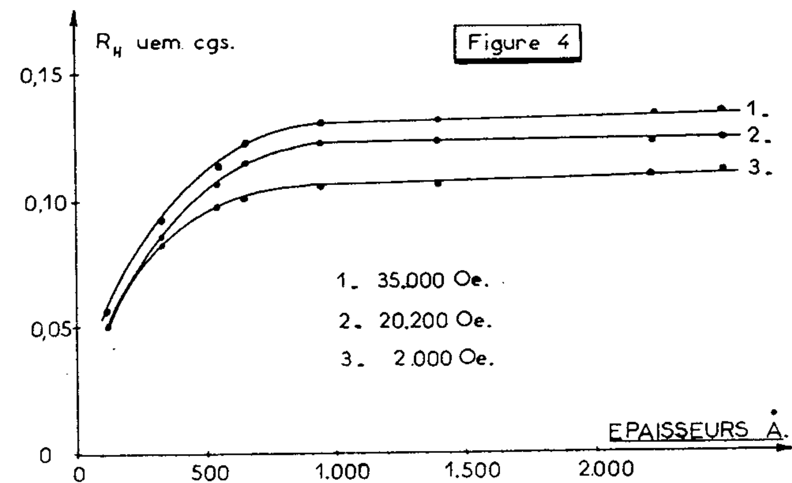
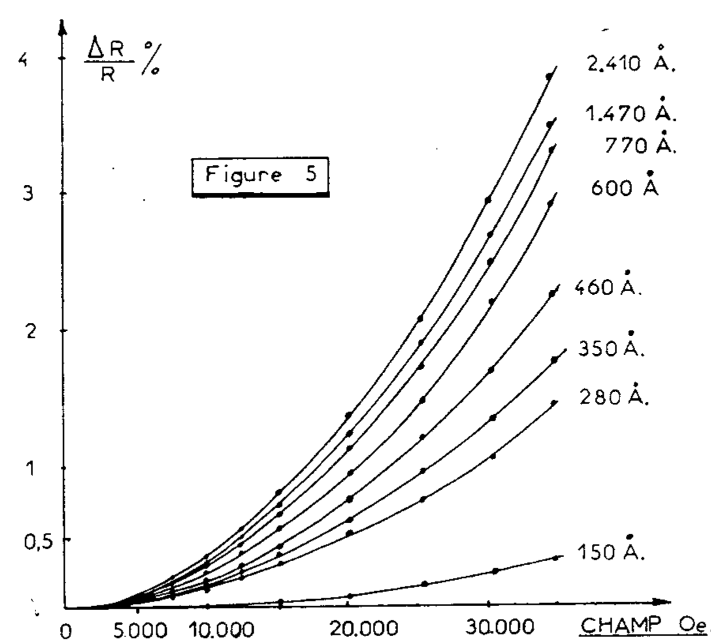


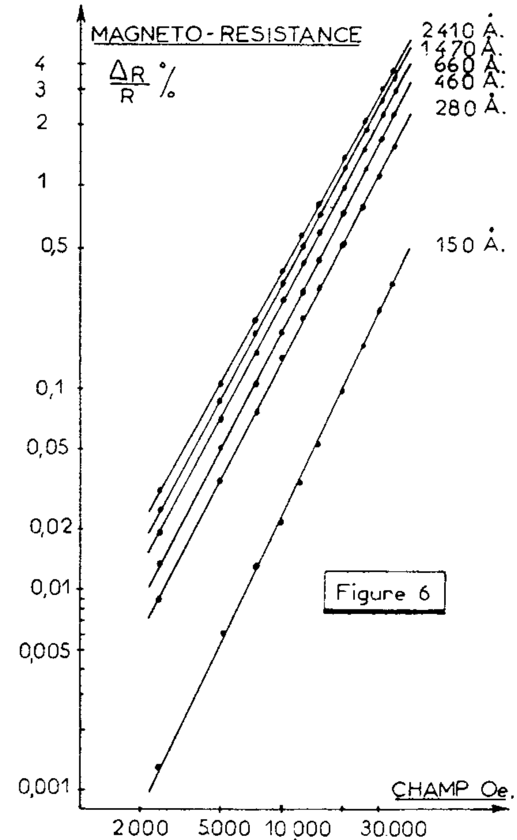
Figure 3
TENSION DE HALL mV.
i = 1 mA.
35.000 Oe.
30.500 Oe.
25.500 Oe.
20.200 Oe.
15.200 Oe.
10.000 Oe.
5 000 Oe.



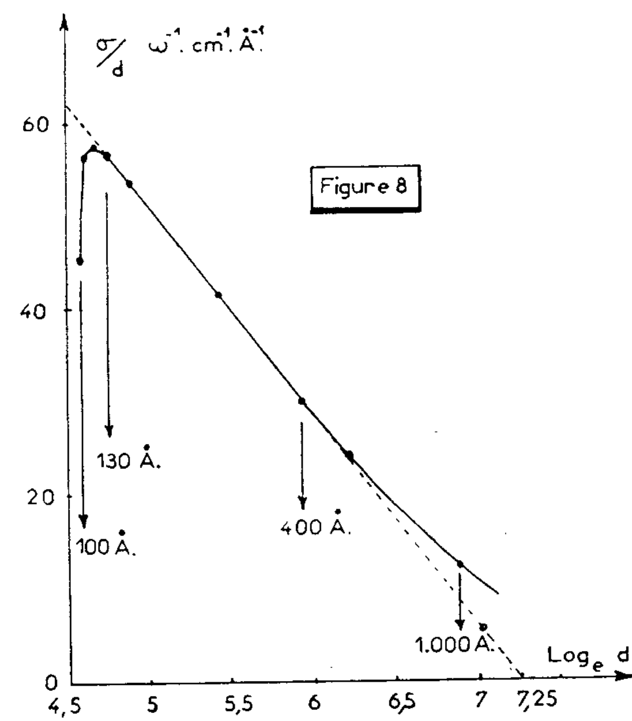
R_H uem cgs.
Figure 4
1. 35.000 Oe.
2. 20.200 Oe.
3. 2.000 Oe.
EPAISSEURS Å.



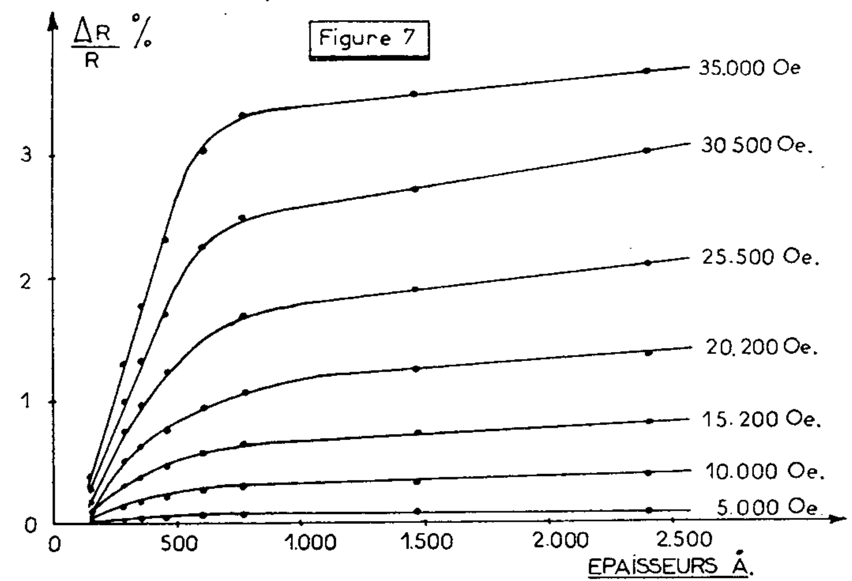
ΔR/R %
Figure 5
2.410 Å.
1.470 Å.
770 Å.
600 Å
460 Å.
350 Å.
280 Å.
150 Å.
CHAMP Oe.



MAGNETO-RESISTANCE
ΔR/R %
2410 Å.
1470 Å.
660 Å.
460 Å.
280 Å.
150 Å.
Figure 6
CHAMP Oe.



σ/d ω⁻¹. cm⁻¹. Å⁻¹
Figure 8
130 Å.
100 Å.
400 Å.
1.000 Å.
Log_e d



ΔR/R %
Figure 7
35.000 Oe
30 500 Oe.
25.500 Oe.
20.200 Oe.
15.200 Oe.
10.000 Oe.
5.000 Oe
EPAISSEURS Å.

moyen des électrons est inférieure à 0,2 et dans le cas où tous les électrons sont diffusés ($p = 0$), la relation générale établie par Sondheimer peut se simplifier et s'écrire :

$$\frac{\sigma}{d} = \frac{3}{4}\frac{\sigma_\infty}{l}(\operatorname{Ln} l + c - \operatorname{Ln} d)$$

σ_∞ est la conductibilité du métal massif, c est une constante égale à 0,4228. Selon cette relation σ/d est une fonction linéaire de $\operatorname{Ln} d$. C'est bien ce qu'indique la figure 8 où nous avons représenté les variations de σ/d en fonction de $\operatorname{Ln} d$ à partir de valeurs déduites de la courbe de la figure 1 (après recuit); dans l'intervalle 130-400 Å, les points de mesure sont situés sur une droite satisfaisant à l'équation ci-dessus. La pente de cette droite ainsi que son intersection avec l'abscisse permettent le calcul de l et de σ_∞. On trouve $l = 910$ Å et $\sigma_\infty = 28\,800\ \omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, soit une résistivité à l'état massif de $35.10^{-6}\ \omega.\text{cm}$, valeur en parfait accord avec celle, mentionnée dans les tables de constantes, qui est de $42.10^{-6}\ \omega.\text{cm}$.

Quant au libre parcours moyen des électrons ainsi calculé il paraît également en accord avec les remarques que nous avons faites au sujet des variations de la résistivité, de l'effet Hall et de la magnéto résistance en fonction de l'épaisseur, variations se traduisant toutes trois par l'apparition d'un palier dont le début se situe vers 600 Å pour la résistivité et vers 900 Å pour l'effet Hall et la magnéto résistance.

La théorie de Sondheimer n'étant valable que pour les métaux simples présentant un réseau parfait jusqu'aux faibles épaisseurs, ce qui n'est pas le cas de l'antimoine, les valeurs de l et σ_∞ qu'elle permet de calculer sont à considérer comme des ordres de grandeur; ordres de grandeur toutefois très satisfaisants dans la comparaison avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 6 octobre 1958.

(1) W. F. Leverton et A. J. Decker, *Physical Review*, 80, n° 4, 1950, p. 732.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2869.

(3) E. H. Sondheimer, *Advances in Phys.* 1, 1952, p. 1; H. Mayer, R. Nossek et H. Thomas, *Journal de Physique*, 17, 1956, p. 204.

RÉFRACTOMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de liquides dans l'infrarouge entre 14 et 30 μ.* Note de Mme **Josette Vincent-Geisse**, Mlle **Mireille Queyrel**, et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Extension jusqu'à 30 μ d'une méthode interférométrique indiquée précédemment pour la mesure d'indices de réfraction de liquides dans l'infrarouge. Application au tétrachlorure de carbone, au chloroforme et au benzène.

Nous avons décrit, dans des articles antérieurs [1], une méthode interférométrique pour la mesure d'indices de réfraction dans l'infrarouge entre 1 et 15 μ. Nous proposons ici une extension du procédé au domaine compris entre 15 et 30 μ.

Méthode. — 1° Nous utilisons, comme précédemment, un spectrographe à double faisceau, mais avec un prisme de bromure de césium, au lieu d'un prisme en chlorure de sodium.

2° L'interféromètre est encore une cuve à épaisseur variable, mais les lames sont, non plus en chlorure de sodium, mais en bromo-iodure de thallium, transparent jusqu'à 38 μ. L'indice de ce corps, voisin de 2,3, reste assez élevé pour fournir un pouvoir réflecteur suffisant au contact d'un liquide, sans adjonction d'une couche semi-réfléchissante.

3° Les calculs se présentent de la même manière que précédemment. L'épaisseur e du liquide se détermine au moyen des franges d'interférence obtenues avec la cuve vide. L'indice n s'exprime par la relation

$$2ne = K\lambda,$$

où K désigne l'ordre d'interférences et λ la longueur d'onde. On détermine K par la méthode déjà indiquée. La précision relative sur e devient meilleure dans cette région spectrale, puisque, à ordre d'interférence égal, les épaisseurs utilisées sont plus grandes. L'obtention d'un beau poli et d'une excellente planéité des lames de l'interféromètre se présente, par contre, avec TlBr TlI, comme plus difficile qu'avec NaCl.

Résultats. — Nous avons appliqué la méthode au tétrachlorure de carbone, au chloroforme et au benzène déjà étudiés jusqu'à 15 μ [1]. La figure 1 indique les résultats obtenus.

Pour le *benzène* (courbe A), la discontinuité dans la courbe provient de la forte dispersion anomale due à la vibration 11 (suivant E. B. Wilson Jr), vers 677 cm^{-1}. Des filtres de Christiansen, obtenus avec des poudres de bromure de potassium, d'iodure de potassium et de bromure de césium, ont permis de vérifier les résultats.

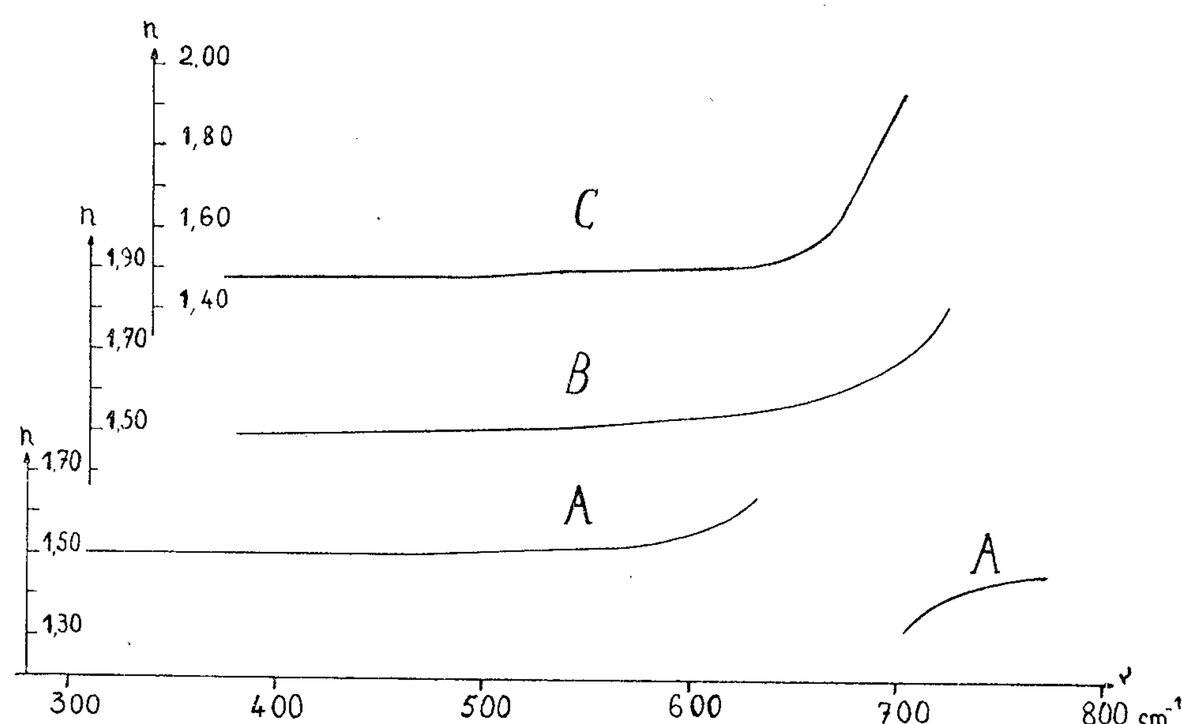
On remarquera, qu'au-delà de 450 cm^{-1}, l'indice de réfraction reste constant et voisin de la racine carrée de la constante diélectrique (1,51), ce qui indique l'absence de régions de dispersion anomale dans le spectre de plus basses fréquences.

Avec le *tétrachlorure de carbone* (courbe B), les valeurs élevées de l'indice vers 750 cm^{-1}, s'expliquent par la région de dispersion anomale (entre 12 et 14 μ) signalée antérieurement. Notre courbe prolonge celle de Kagarise et Mayfield, récemment publiée [2].

Relativement au *chloroforme* (courbe C), l'influence de la forte absorption, vers 762 cm^{-1} se fait sentir par les valeurs élevées de l'indice, vers 700 cm^{-1}, et confirme la dispersion anomale de notre précédent travail. On remarque

que la vibration vers $667\ \mathrm{cm}^{-1}$ ne se traduit pas sensiblement dans la courbe.

Nous nous proposons ultérieurement de prolonger les courbes de dispersion du *tétrachlorure de carbone* et du *chloroforme* pour étudier l'influence



des vibrations de déformation, actives en absorption, et situées respectivement à 313 et $366\ \mathrm{cm}^{-1}$. Pour le premier, la racine carrée de la constante diélectrique (1,48) se trouve voisine de l'indice de réfraction mesuré à $400\ \mathrm{cm}^{-1}$ environ, ce qui ne laisse pas présager une dispersion anomale dans le spectre plus éloigné. Au contraire, pour le deuxième, l'indice calculé par la même méthode se placerait vers 2,28, c'est-à-dire très au-dessus des valeurs qu'il possède vers $400\ \mathrm{cm}^{-1}$. On devrait donc s'attendre à une forte dispersion anomale au-delà de notre zone d'étude.

(1) J. VINCENT-GEISSE et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 577; *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 295-305.

(2) R. E. KAGARISE et J. W. MAYFIELD, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 430-431.

LUMINESCENCE. — *Sur les transitions multiples et l'ionisation thermique des niveaux localisés dans le modèle des courbes de configuration.* Note (*) de M. **DANIEL CURIE**, présentée par M. Francis Perrin.

Les opérateurs d'annihilation et de création, qui autorisent les seules transitions avec absorption ou émission d'un quantum de vibration entre états d'un oscillateur unique, permettent tous deux des absorptions et émissions d'un nombre quelconque de quanta entre états de deux oscillateurs dont la position d'équilibre est décalée.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré, utilisant un résultat de Ruamps (2) que l'élément de matrice correspondant à une *émission lumineuse* dans le modèle des courbes de configuration n'est autre qu'une fonction de Laguerre

normée; une formule de sommation classique (formule de Myller-Lébédeff) fournit alors immédiatement la probabilité de l'émission. La même méthode nous donnera ici les probabilités des *transitions non radiatives*.

Nous utilisons les mêmes notations que dans la Note [1]. Nous considérons le passage de l'état fondamental U_f, dans lequel l'état de vibration des ions est caractérisé par le nombre quantique m, à l'état excité U_e dans lequel l'état de vibration est n. Le quantum de vibration $\hbar\omega$ est supposé le même dans l'état fondamental et l'état excité.

La transition s'effectue avec l'absorption de $p = m - n$ quanta.

Introduisons l'opérateur d'absorption (annihilation de phonons)

$$a\psi_m = \sqrt{m}\,\psi_{m-1}$$

et l'opérateur d'émission (création de phonons)

$$a^\star\psi_m = \sqrt{m+1}\,\psi_{m+1}.$$

L'élément de matrice relatif à l'opérateur a est

$$\int \psi_n(r-r_0)\,a\psi_m(r)\,dr = \sqrt{m}\int \psi_n(r-r_0)\psi_{m-1}(r)\,dr = \sqrt{m}\,\Lambda_n^{p-1}(\mathrm{S}),$$

Λ étant une fonction de Laguerre normée du paramètre configurationnel S [se reporter à [1] pour les notations]. L'élément de matrice de l'opérateur $a^\star$ est $\sqrt{m+1}\,\Lambda_n^{p+1}(\mathrm{S})$.

Lorsque S *est nul*, c'est-à-dire lorsque les deux oscillateurs U_f et U_e ne sont pas décalés ($r_0 = 0$), le seul Λ_n^p non nul est celui pour $p = 0$. Ainsi l'élément de matrice de l'opérateur a n'est différent de zéro que pour $p = 1$ (absorption d'un quantum) et celui de $a^\star$ pour $p = -1$ (émission d'un quantum).

Mais lorsque S *n'est pas nul* tous les Λ sont différents de zéro. Ainsi *les opérateurs a et $a^\star$ permettent toutes deux des absorptions et émissions d'un nombre quelconque p de phonons lorsque les oscillateurs* U_f *et* U_e *sont décalés* ($r_0 \neq 0$). *Plus le décalage de Stokes* $2\mathrm{S}\hbar\omega$ *entre l'émission et l'absorption de lumière sera grand, plus ces transitions non radiatives seront probables.*

La probabilité des transitions dues à l'opérateur a est [7]

$$\mathrm{P}_i = \sum_{\substack{m=p\\(n=0)}}^{\infty} m[\Lambda_n^{p-1}(\mathrm{S})]^2 \frac{e^{-m\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-m\alpha}}$$

(l'indice i pour *ionisation* du niveau). La sommation s'effectue en dérivant par rapport à $\alpha = \hbar\omega/k\mathrm{T}$ la formule de Myller-Lébédeff. On trouve

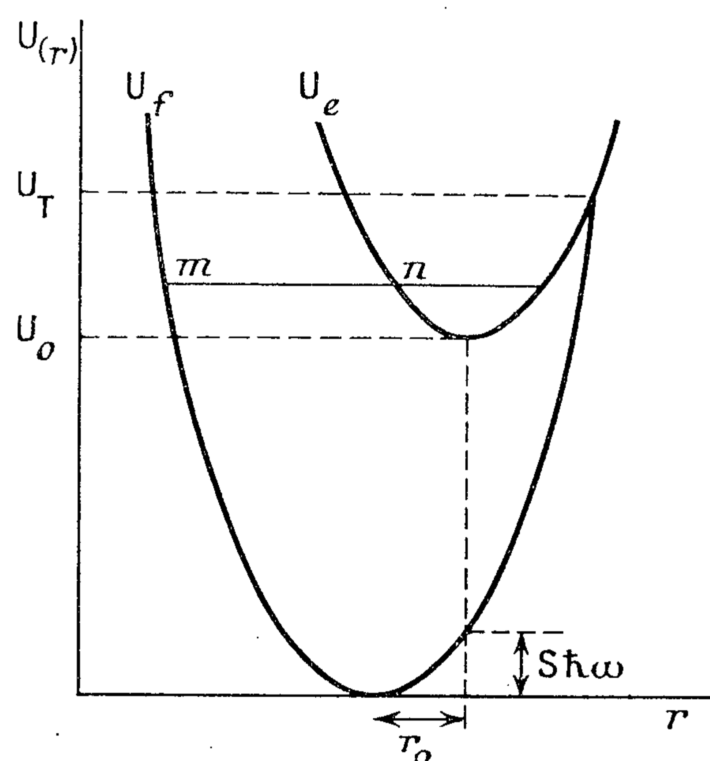
$$\mathrm{P}_i = p\,\frac{e^{\frac{\alpha}{2}}}{e^{\alpha}-1}\,e^{-p\frac{\alpha}{2}}\,e^{-\mathrm{S}\coth\frac{\alpha}{2}}\,\mathrm{I}_{p-1}\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{sh}\,\frac{\alpha}{2}}\right)$$

en négligeant des termes linéaires en S (S petit).

Soit $\bar{n} = 1/(e^{x} - 1)$ le nombre moyen de phonons présents à la température T :

$$P_i = p\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}\left[\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right]^{-\frac{p}{2}} \exp[-S(2\bar{n}+1)]\, I_{p-1}\left[2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}\right].$$

On a retrouvé la formule obtenue par Huang et Rhys ([3]), Pekar et collaborateurs ([4]), Vasileff ([5]) et d'autres auteurs ([6]), établie jusqu'alors dans le modèle où le cristal est décrit par ses 3N phonons.



Cependant le rôle des opérateurs a et a^* est différent dans le modèle des courbes de configuration (où les oscillateurs sont décalés et permettent des transitions à p quanta) et dans le modèle « à 3N phonons », où tous les oscillateurs oscillent autour de l'origine : chaque oscillateur ne peut y subir qu'une transition avec émission ou absorption d'un seul quantum, et l'on aboutit à une absorption de p phonons quand m oscillateurs ont perdu un quantum et n gagné un quantum.

L'approximation adiabatique pour le mouvement des ions montre que l'opérateur à considérer en réalité n'est pas a, mais $(a - a^*)/\sqrt{2}$. Si S est petit, la contribution à la probabilité d'absorption P_i de a sera suffisamment grande devant celle de a^* pour qu'on puisse négliger cette dernière. La formule ci-dessus est alors valable. Si S n'est pas petit, on n'aboutit plus à des formules pratiquement utilisables.

En changeant p en $-p$ dans l'expression de P_i, on obtient la probabilité P_c de capture non radiative par le niveau localisé (émission de phonons).

A basse température $P_i :: \exp(-U_0/kT)$ tandis que $P_c ::$ Cte; à température élevée l'énergie d'activation pour P_i est U_T tandis que celle pour P_c est $U_T - U_0$ (*figure*). Dans les deux cas :

$$\frac{P_i}{P_c} :: \exp\left[-\frac{U_0}{kT}\right],$$

c'est donc l'énergie d'activation pour l'ionisation thermique à basse température U_0 qui intervient dans l'application du principe du bilan détaillé.

(*) Séance du 17 novembre 1958.
(1) D. CURIE, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 404.
(2) J. RUAMPS, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2034.
(3) K. HUANG et A. RHYS, *Proc. Roy. Soc.*, **204** A, 1950, p. 406.
(4) M. A. KRIVOGLAZ, *Z. Eksper. Theor. Fiz.*, **25**, 1953, p. 191.
(5) H. D. VASILEFF, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 603; **97**, 1955, p. 891.
(6) R. KUBO et Y. TOYOZAWA, *Prog. Theor. Phys. Jap.*, **13**, 1955, p. 1600; H. J. G. MEYER, *Physica*, **20**, 1954, p. 181. *Voir* P. AIGRAIN, *Cours de Physique des solides*, 1956-1957.
(7) à un facteur constant près, dépendant de la transition électronique.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Les filtres de Christiansen et leur application pour la détermination des indices de réfraction dans l'infrarouge de liquides et de solides.* Note de Mlle **ANNE JERAMEC**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les filtres de Christiansen, convenablement constitués, permettent de mesurer dans l'infrarouge les indices de réfraction de liquides ou de solides dans les cas où d'autres méthodes ne se montrent pas applicables.

Les filtres de Christiansen sont constitués par une poudre cristalline en suspension dans un liquide. Lorsque les indices de réfraction du liquide et de la poudre deviennent égaux, on obtient, pour des longueurs d'onde particulières λ_{CHR}, un milieu optiquement homogène qui donne lieu à un maximum de transmission. Ce phénomène, connu depuis longtemps, n'a donné lieu jusqu'ici, dans l'infrarouge, qu'à un nombre fort restreint de travaux. Nous nous proposons d'abord d'étudier les conditions d'existence de ce maximum, et ensuite de l'utiliser pour mesurer des indices de réfraction dans la partie infrarouge du spectre.

1. Jusqu'à présent, on n'a accordé que peu d'attention à l'angle sous lequel les courbes de dispersion du liquide et du solide se coupent. Avec CCl_4 et CsBr, vers 14,5 μ, le maximum de transmission bien net correspond à un angle correct : s'il reste trop faible, on n'obtient qu'un maximum de transmission très large et pratiquement inutilisable (quartz et dibromo-1.2 éthane vers 2,6 μ). Notons, en passant, que, dans des zones de dispersion anomale, les deux courbes de dispersion se coupent en deux points : généralement celui qui se trouve à l'intérieur de la bande d'absorption (du liquide par exemple), ne se décèle pas. Exceptionnellement, avec F_2Ca dans CCl_4 nous avons obtenu deux maximums (à 11,75 et 12,65 μ environ). En effet, l'existence d'un point d'intersection ne produit pas obligatoirement un maximum de transmission, si celui-ci tombe trop près de la bande d'absorption d'un des constituants (ClAg et CCl_4 vers 13,5 μ).

En dehors du voisinage de λ_{CHR}, la transmission du filtre reste habituellement faible et, pour qu'elle atteigne des valeurs suffisantes, l'épaisseur du filtre prend une importance particulière. (Étude de BrCs en poudre dans CCl_4.) Avec BrCs et F_2Ca en poudre, dans CCl_4, la grosseur des grains exerce une influence considérable sur le maximum de transmission à λ_{CHR}, respectivement à 14,4 μ et à 11,8 μ (*fig.* 1). Le diamètre optimum des grains se tient ordinairement aux environs de dix fois la longueur d'onde λ_{CHR}, alors que certaines prévisions théoriques conduiraient à une égalité entre la longueur d'onde et le diamètre.

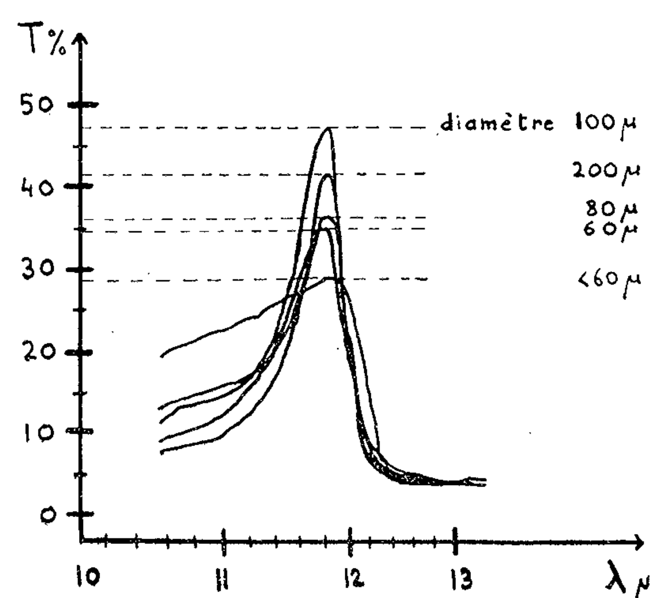


Fig. 1. — Variation de grosseur de grains pour le filtre F_2Ca-CCl_4.

La courbe de transmission ne présente généralement aucune symétrie. Si la bande d'absorption du liquide possède une longueur d'onde légèrement supérieure à λ_{CHR}, la transmission diminuera très rapidement après ce dernier point. Au contraire, si la bande se situe juste avant λ_{CHR}, on observera une montée brusque vers le maximum du côté des courtes longueurs d'onde. *Pratiquement, nous avons adopté des liquides à forte dispersion anomale* (CCl_4 *et* CS_2), *un diamètre de grains de* 100 μ *environ et une épaisseur de cuve de* 0,05 mm *environ.*

2. Si l'on connaît l'indice du solide, utilisé comme poudre, dans la région de λ_{CHR}, on en déduira facilement l'indice du liquide pour λ_{CHR} : c'est la technique que nous avons utilisée avec un certain nombre de substances solides (BrCs, FNa, F_2Ca, IK, ClK, ClNa, ClAg, MgO, quartz) dans des liquides (CCl_4, CS_2, dibromo-1.2 éthane, dichloro-1.2 éthane, alcool isopropylique), dont les deux premiers donnent les meilleurs résultats. Nous nous sommes assurée que les indices obtenus cadraient sensiblement avec ceux des déterminations de M[me] Vincent-Geisse et J. Lecomte, par une méthode interférométrique.

3. On peut modifier la position du maximum de transmission d'un filtre en agissant sur l'indice du liquide : par dilution ou par élévation de température. CsBr en poudre, contenu en suspension dans différents mélanges

de tétrachlorure et de sulfure de carbone, donne lieu à deux λ_{CHR} (une pour chaque liquide), sauf naturellement dans le cas où chaque liquide se trouve pur). Pratiquement, λ_{CHR} se déplace vers 7 μ environ pour 2/3 de CCl_4 et 1/3 de CS_2 ; à 7,4 μ pour 10 % de CCl_4 et 90 % de CS_2 (CS_2 pur donne λ_{CHR} à 8,2 μ). Inversement de 14,45 μ pour CCl_4 pur, λ_{CHR} décroît jusqu'à 14,08 μ pour 25 % de CCl_4 dans 75 % de CS_2. Les indices de

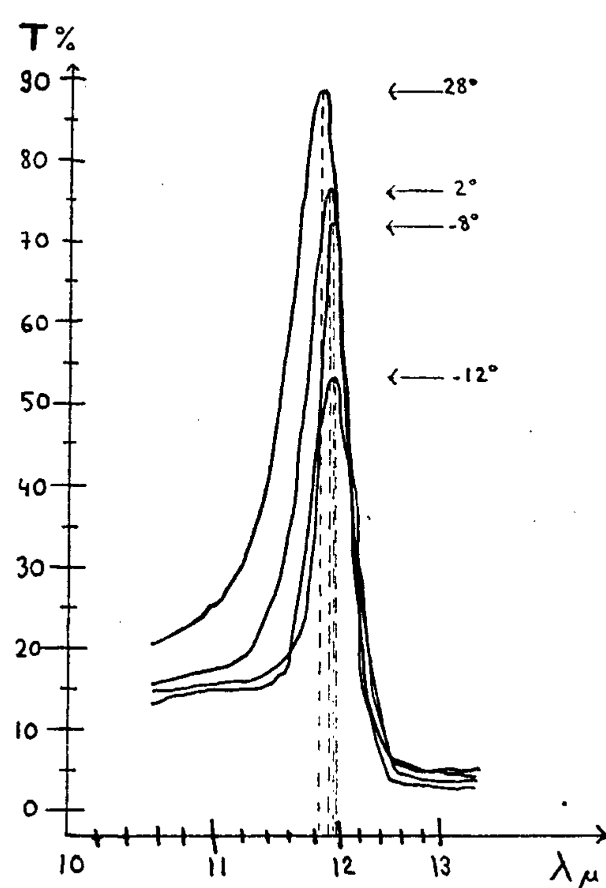


Fig. 2. — Variation de température pour le filtre F_2Ca-CCl_4.

réfraction du constituant liquide ont été mesurés antérieurement par J. Ramadier-Delbès au moyen d'une méthode interférentielle. En passant, les filtres de Christiansen permettent de vérifier la formule donnant les indices de réfraction pour un mélange de liquides.

Une variation de température relativement faible permet de modifier la position du maximum de transmission, en raison de la sensibilité des indices de réfraction des liquides aux modifications de température. Pour le filtre BrCs—CCl_4, on trouve $\lambda_{CHR} = 14,49$ μ (à 25° C) et 14,28 μ (à 36° C). La figure 2 donne l'aspect du phénomène pour le filtre F_2Ca-CCl_4. Ces déterminations conduisent à un ordre de grandeur pour la variation du coefficient de température de l'indice de réfraction dn/dt, à une longueur d'onde donnée CHR. A 6 μ, nous avons trouvé pour CS_2 $dn/dt = -0,00025$. Pour CS_2 comme pour CCl_4, dn/dt reste négatif : une élévation de température produira donc un déplacement vers de plus faibles indices de la courbe de dispersion, il s'ensuivra que le point d'intersection de celle-ci avec la courbe correspondante de CsBr se déplacera vers de plus courtes longueurs d'onde, ce qui explique la diminution mesurée de λ_{CHR}, quand la température croît.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des protons émis par* ^{55}Mn *et* ^{75}As *soumis aux neutrons de* 14 MeV. Note (*) de MM. **Paul Avignon** et **Louis Rosier**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous nous sommes proposé d'étudier les protons émis par un certain nombre d'isotopes pairs-impairs à l'aide d'une méthode d'émulsion nucléaire. Aucun effort n'a été tenté dans cette première étape pour obtenir la distribution angulaire, mais on a cherché un rendement élevé, les isotopes en cause ayant des sections efficaces relativement faibles.

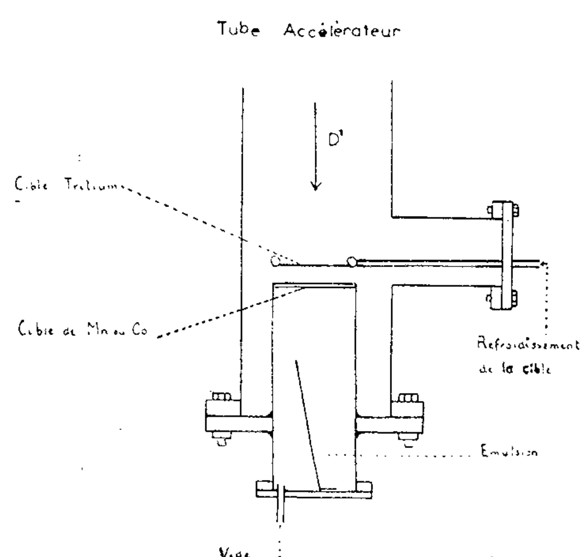


Fig. 1.

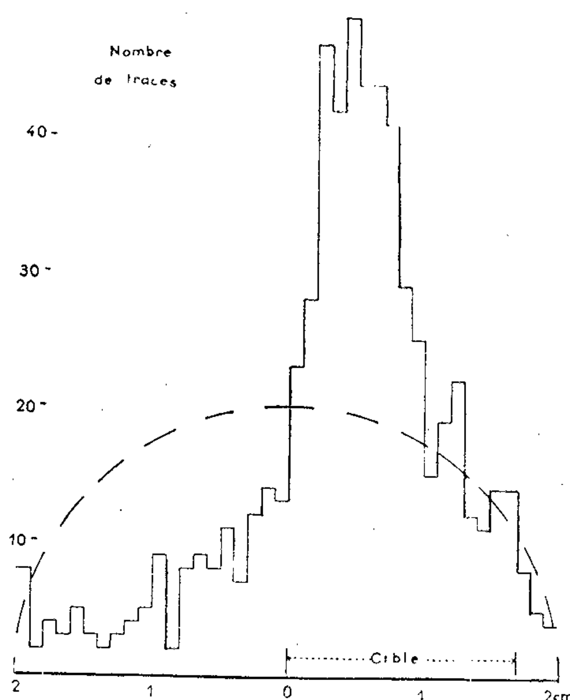


Fig. 2.

Mode expérimental. — *a*. Les neutrons sont obtenus par réaction (d + T) à l'aide d'un générateur Cockroft-Walton de 150 kV. Le rendement de cet appareil en neutrons est suivi par compteur à BF_3, pour certaines expériences par compteur à scintillation (cristal de stylbène) et enfin, par les étoiles de la réaction ^{12}C (n, n') 3 α dans les émulsions.

b. Les cibles sont préparées par électrolyse ou évaporation thermique (dans le cas du Mn, nous avons même travaillé avec les deux genres de cibles pour éliminer d'éventuels effets dus à l'hydrogène occlus dans le dépôt électrolytique). Ces dépôts avaient une masse superficielle de l'ordre de 12 mg/cm^2).

c. Les émulsions utilisées sont des C 2 400 μ. Elles sont développées au ID 19, et dépouillées avec des microscopes Leitz par nous-mêmes.

La figure 1 montre la disposition relative de la cible de tritium, de la cible de l'isotope étudié et de l'émulsion. Ces deux derniers éléments sont placés dans une chambre à vide recouverte intérieurement d'or, d'une manière analogue à celle utilisée par Allan (¹). Le fond circulaire Ø = 4 cm de cette chambre se trouve sous la cible de tritium et porte la cible étudiée

sous forme d'une bande de 15 mm de large. Cette bande borde le diamètre du fond qui est sensiblement normal au plan de l'émulsion.

Au cours du dépouillement, on retient les traces de protons qui pénètrent dans l'émulsion et l'on mesure leurs longueurs et les angles qu'elles font avec le grand axe de l'émulsion et sa surface. On peut ainsi remonter à l'origine des protons dans le plan de la cible. Les traces, dont l'origine se place dans la région du cercle de fond dépourvue de cible, servent ainsi à déterminer le « bruit de fond » du dispositif. Pratiquement, on se contente d'utiliser les composantes angulaires de la trace dans le plan de l'émulsion et de déterminer l'abscisse de son origine sur un axe parallèle à l'émulsion et situé dans le plan du fond de la chambre. La figure 2 montre un tel diagramme d'origine.

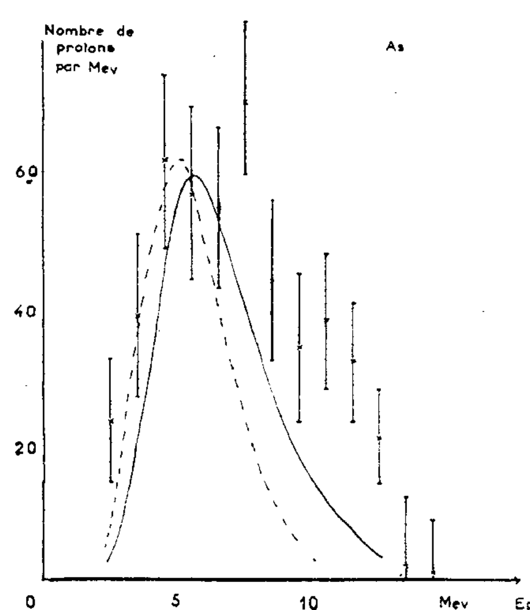


Fig. 3.

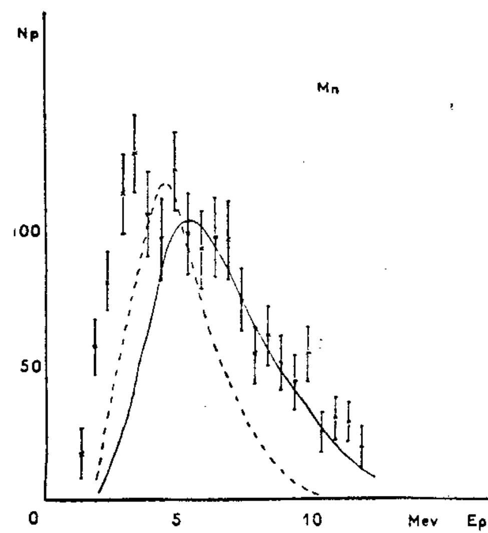


Fig. 4.

Résultats. — 1° *Sections efficaces totales relatives pour l'émission de protons.* — Les rendements en protons émis ont été comparés à celui de Ni. En supposant une distribution isotrope pour l'émission des protons et en utilisant les valeurs trouvées par Allan [1] pour Ni_{58} et Ni_{60} on obtient :

Ni naturel.	^{55}Mn.	^{75}As.
440 mb	110 mb ± 15	115 mb ± 15

2° *Spectres énergétiques.* — Les figures 3 et 4 montrent les distributions énergétiques de protons pour le Mn_{55} et As_{75}. On a également étudié le spectre du Ni naturel et vérifié qu'il était bien conforme à celui obtenu par Allan pour les deux isotopes principaux Ni_{58} et Ni_{60}, compte tenu de leur abondance isotopique. Les histogrammes sont obtenus après correction de la perte d'énergie des protons dans la cible elle-même et mouvement propre déduit, comme il a été indiqué plus haut.

Discussion. — Sur les figures on a porté la forme de spectre due à la seule réaction (n, p) et déduite du modèle statistique. On a utilisé les calculs de Weisskopf pour la section efficace de capture (avec un rayon

nucléaire $r = 1,5.10^{-13} A^{1/3}$). Comme températures nucléaires on a pris :

— soit les valeurs tirées de l'expression semi-empirique de Lang-Le Couteur (²)

$$U = \frac{At^2}{10,5 \text{ MeV}} \quad \text{(courbes pleines)},$$

U, énergie d'excitation; A, nombre de masse; t, température;

— soit une température déduite d'un récent travail d'Allan (³) sur le Cu_{63}, en gardant toutefois la variation en fonction de A (courbes pointillées).

Ceci revient en fait à comparer les valeurs expérimentales avec deux valeurs extrêmes de températures nucléaires.

1. Énergies < 5 MeV. — L'excès de protons de basses énergies peut facilement être interprété comme dû aux réactions (n, np), qui sont énergétiquement possibles dans les deux cas. En effet, d'après Feather (⁴), on a les énergies de liaison :

	Neutron.	Proton.
^{55}Mn	10,0 ± 0,2 MeV	7,84 ± 0,2 MeV
^{75}As	10,1 ± 0,2 MeV	6,75 ± 0,2 MeV

Par ailleurs, l'effet de barrière de potentiel est plus important dans le cas de As_{75}; en particulier pour le domaine d'énergie où l'émission d'un proton est favorisée par rapport à celle d'un neutron. Il est donc normal que la contribution (n, np) soit plus faible dans ce cas.

2. Énergies > 5 MeV. — *Cas du* Mn. — Avec une température nucléaire élevée, comme celle obtenue avec la formule de Lang-Le Couteur, on peut à la rigueur rendre compte de la majeure partie du spectre. Mais des valeurs plus faibles, voisines de 1 MeV, comme celle déduite expérimentalement par Allan (⁵), pour le Cu_{63}, laissent inexpliquée une partie importante du spectre.

Cas de As. — Il est, cette fois, tout à fait impossible de rendre compte du spectre, même avec une température élevée.

Comme il est difficile de justifier l'utilisation de températures précises, nous ne pensons pas qu'il soit possible de pondérer les contributions relatives d'effets statistiques ou directs dans ces résultats. Par ailleurs, la statistique est encore insuffisante pour résoudre d'une façon claire en raies, l'excès de protons de hautes énergies. Il est bien évident toutefois que l'écart avec les formes déduites du modèle statistique est beaucoup plus important pour ces deux nucléides que pour des nucléides à grandes sections efficaces comme Ni_{58} ou Ni_{60}.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(¹) D. L. Allan, *Proc. Phys. Soc.*, A 70, 1957, p. 195.

(2) J. M. LANG, *Proc. Phys. Soc.*, A 67, 1954, p. 586.
(3) D. L. ALLAN, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 464.
(4) N. FEATHER, *Adv. in Phys.*, 2, avril 1953, p. 141.
(5) D. L. ALLAN, *Nuclear Physics*, 3, 1958, p. 464-476.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet Overhauser dans les charbons et graphites.* Note (*) de MM. ANATOLE ABRAGAM, ANDRÉ LANDESMAN et JACQUES MICHEL WINTER, transmise par M. Francis Perrin.

La méthode d'Overhauser a permis d'augmenter considérablement les signaux de résonance nucléaire provenant des protons contenus dans un charbon paramagnétique à raie étroite et des noyaux ^{13}C du graphite.

Dans les solides non métalliques, la méthode de polarisation dynamique proposée par Overhauser (1) n'est pas toujours applicable (2), (3). Son utilisation présuppose l'existence d'un réservoir d'énergie à spectre continu, fournissant l'énergie requise pour les divers renversements simultanés des spins électroniques et nucléaires. Un tel réservoir peut être constitué par l'énergie cinétique des électrons de conduction, c'est le cas du graphite, du silicium, etc. On peut penser que l'énergie d'échange qui existe entre les spins d'électrons liés et qui a pour effet de rétrécir considérablement la largeur de leur raie de résonance, pourrait par son spectre continu jouer un rôle analogue. L'effet Overhauser devrait donc être observable dans les paramagnétiques solides à raies très étroites comme certains charbons, certains radicaux libres (diphényl, picryl, hydrazyl, etc.).

Expérience sur les charbons à raie étroite. — Nous avons observé à la température ordinaire une augmentation par un facteur 150 environ du signal de résonance nucléaire des protons existant à l'intérieur d'un charbon paramagnétique à raie étroite. (La demi-largeur est d'environ 0,25 Gs.) La raie de ces protons est large (demi-largeur 2,5 Gs, $T_1 = 6.10^{-3}$ s). Le signe du signal augmenté correspond à un couplage scalaire électron-noyau $A\,\vec{I}.\vec{S}$ (2), (4).

Le dispositif expérimental comprend un oscillateur autodyne pour l'observation des signaux nucléaires, dont la self entourant l'échantillon est placée dans une cavité excitée à 9 000 MHz par un magnétron fournissant 8 W. Le signal naturel n'est pas observable et l'augmentation de polarisation nucléaire a pu être estimée en comparant la sensibilité de ce dispositif à celle d'un spectromètre sensible permettant l'observation du signal naturel.

L'augmentation théorique maximum est $\mu_e/\mu_p = 660$.

La même expérience avait été préalablement tentée sans succès sur les noyaux de ^{13}C (1 % d'abondance isotopique) du même charbon; cet

échec s'explique par la faiblesse du signal due à l'élargissement de la raie de ^{13}C par les protons de l'échantillon bien plus nombreux que prévu.

Expériences sur le graphite. — Les temps T_1 des noyaux de ^{13}C dans les graphites que nous avons étudiés, sont compris entre 2 et 10 mn. Ceci permet de séparer dans le temps et l'espace l'irradiation des spins électroniques de la mesure de la polarisation de ^{13}C (4).

Soit P_0 (H) la polarisation naturelle et P (H) la polarisation dynamique des spins nucléaires « préparés » par un long séjour (plusieurs fois T_1) dans un champ H. Les polarisations sont mesurées en valeur relative par les signaux de passage rapide (5) obtenus à fréquence fixe (7,6 MHz) qui leur sont proportionnels.

P_0 (75) donnant un signal inobservable, on mesure $P(75)/P_0$ (7 000) d'où $P(75)/P_0(75)$ est déduit.

Selon les graphites utilisés on observe des augmentations P/P_0 variant entre 300 et 100 à la température ordinaire. Il est à remarquer que la résonance électronique n'a pas pu être observée directement dans ces échantillons et que cette expérience en constitue donc une détection indirecte sensible.

Contrairement à ce qu'on observe pour le ^{29}Si (4) l'effet décroît avec la température. L'échantillon qui donne $P/P_0 = 300$ à la température ordinaire, donne $P/P_0 = 100$ à $T = -80^\circ$ et le signal P n'est plus observable à la température de l'air liquide.

T_1 varie appréciablement avec la température : $T_1 = 2$ mn à la température ordinaire, $T_1 = 10$ mn à la température de l'air liquide.

Le comportement des graphites irradiés par des neutrons est sensiblement différent et se rapproche de celui des charbons paramagnétiques.

Ils possèdent une raie paramagnétique intense (largeur 4 Gs). Les temps de relaxation du ^{13}C sont plus courts (45 s) et ne varient pas avec la température. Une augmentation P/P_0 de l'ordre de 150 a été observée à la température ordinaire et de l'ordre de 50 à la température de l'air liquide. Une interprétation de la variation des propriétés avec la température sera présentée ultérieurement.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) A. Overhauser, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 689; 92, 1953, p. 411.
(2) A. Abragam, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1730.
(3) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(4) A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1039.
(5) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 1160.

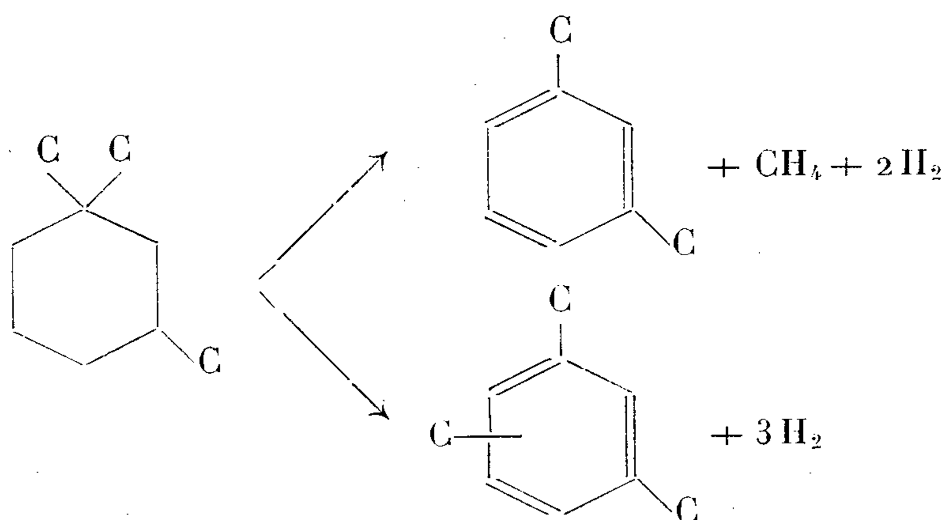
CATALYSE. — *Loi hyperbolique de désactivation d'un catalyseur platine-alumine.*

Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

L'activité des catalyseurs platine-alumine dans la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane diminue avec le temps selon une loi hyperbolique, que nous interprétons par une réaction de polymérisation du second ordre à la surface du catalyseur.

L'*encrassement* des catalyseurs métalliques au cours des réactions de contact des hydrocarbures a été souvent observé depuis Sabatier ([1]). Il est dû à la formation de dépôts carbonés sur leur surface.

Cet encrassement est particulièrement rapide lors de la déshydrogénation des cyclohexanes à carbone quaternaire, sur le platine supporté, vers 300° ([2]), ([3]). Nous avons étudié la réaction du triméthyl-1.1.3 cyclohexane :



Le montage expérimental comporte un dispositif d'injection du carbure à vitesse constante, suivi d'un vaporiseur, et d'un lit fixe de catalyseur maintenu isotherme.

Le taux de conversion global, τ, est mesuré par la vitesse de sortie des gaz (3 moles de gaz par mole de carbure converti), ou l'analyse de prises des produits liquides par chromatographie en phase vapeur.

Le taux de conversion au cours d'un essai décroît très rapidement avec le temps (*fig.* 1). Sa variation est bien représentée par la loi hyperbolique (*fig.* 2) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + et,$$

t, temps;
τ_0, e, constantes;
après la chute initiale plus rapide des 5 à 10 premières minutes.

Les deux constantes τ_0 (activité initiale) et e (coefficient d'encrassement) sont parfaitement reproductibles, après régénération du catalyseur par combustion du dépôt carboné et réduction par l'hydrogène (jusqu'à 17 régénérations).

On trouve ainsi que le coefficient e augmente avec la vitesse spatiale du carbure et diminue quand la température de travail croît.

La loi hyperbolique permet l'extrapolation au temps zéro du taux de conversion et par suite l'étude cinétique de la réaction, qui sera décrite ultérieurement.

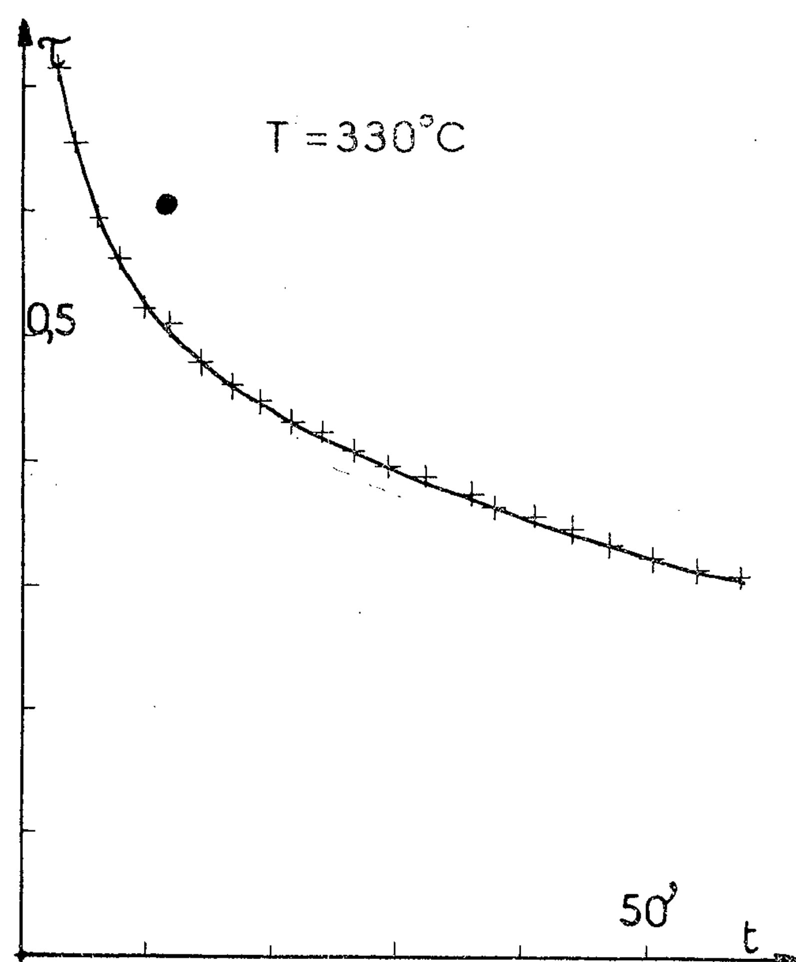


Fig. 1.

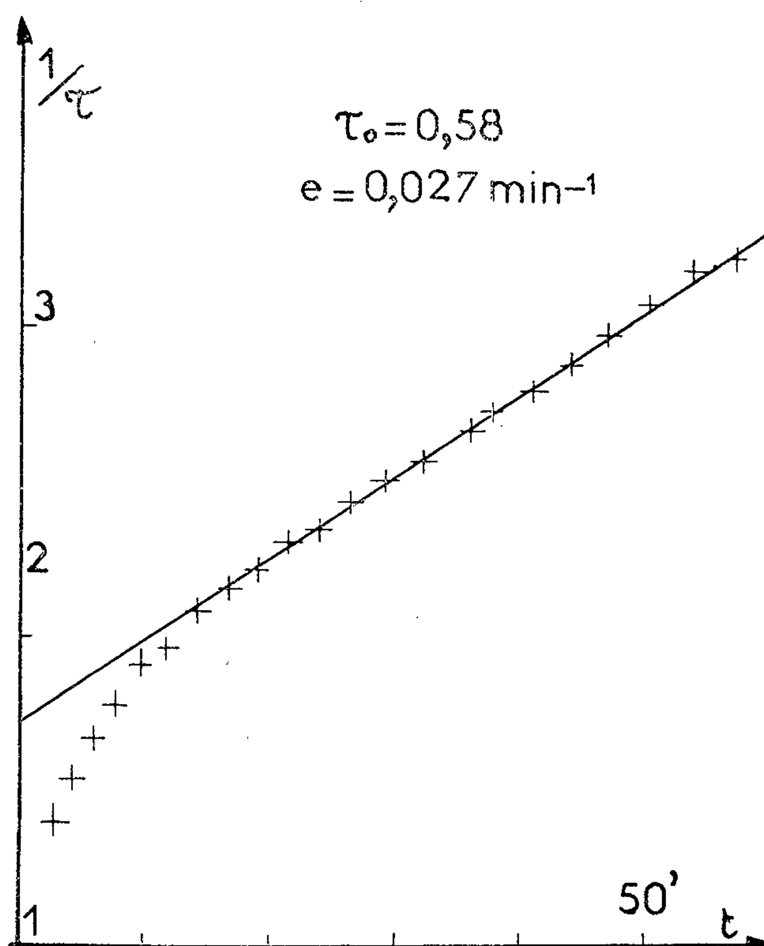


Fig. 2.

Interprétation. — La cinétique de l'encrassement a été rarement étudiée. Elle s'interprète au mieux par une réaction de polymérisation des hydrocarbures adsorbés sur la surface active selon une loi du deuxième ordre. E. F. G. Herington et E. K. Rideal expliquent ainsi la chute exponentielle d'activité des catalyseurs de déshydrocyclisation des paraffines tels que Cr_2O_3-Al_2O_3 ([4]). A. L. Pozzi et A. F. Rase ont trouvé plus récemment une loi hyperbolique de désactivation du système Ni-Al_2O_3 dans l'hydrogénation de l'isobutène, bien que leurs calculs conduisent uniquement à une loi exponentielle ([5]).

Nous proposons l'interprétation suivante de la loi hyperbolique, partant de la même hypothèse.

La vitesse de polymérisation est à chaque instant proportionnelle au nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins. Désignons par N_0 le nombre initial de sites sur la surface active, et par N_t le nombre de sites à l'instant t non encombrés par les polymères. Le carbure adsorbé occupe une fraction θ constante de ces sites actifs, soit θN_t sites au total. θ serait par exemple donné par l'isotherme de Langmuir. Les n voisins d'un site quelconque se répartissent en $n[(N_0 - N_t)/N_0]$ bloqués par le polymère, et $n(\theta N_t/N_0)$

occupés par des molécules d'hydrocarbure. Le nombre de paires de molécules adsorbées sur des sites voisins est donc : $(n/2)\theta^2(N_t^2/N_0)$, et la vitesse de disparition des sites actifs par polymérisation est

$$-\frac{dN_t}{dt} = k\theta^2\frac{N_t^2}{N_0},$$

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_0} + \left(\frac{k\theta^2}{N_0}\right)t.$$

Cette loi conduit à la loi hyperbolique de désactivation

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + ct$$

si la relation entre les inverses de τ et de N_t est linéaire. Cette relation doit être assez proche de la loi cinétique rigoureuse liant τ à N_t pour être correcte dans un large intervalle de valeurs de τ. Expérimentalement, nous l'avons vérifiée pour des variations de 5 à 30 % de τ, t atteignant 3 h.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, 2e éd., 1920, p. 38.

(2) KAZANSKII et LIBERMAN, *Chem. Abst.*, 42, 1948, p. 4537 *b*.

(3) PINES, JENKINS et IPATIEFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6226.

(4) HERINGTON et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 184 A, 1945, p. 434.

(5) POZZI et RASE, *Ind. and Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 1075.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Détermination du rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique*. Note (*) de M. **Gaston Collette**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons développé une méthode de mesure du rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique. Cette méthode, applicable au cas où les lames externes sont constituées par un matériau très fragile, (oxyde métallique par exemple) a été vérifiée sur un trilame fer-cuivre.

A l'aide d'un appareil plus spécialement destiné à la mesure du coefficient de frottement intérieur d'éprouvettes rigides (1) nous avons pu mesurer le rapport du module de cisaillement des lames externes au module de cisaillement de la lame centrale d'un trilame symétrique. Rappelons que l'éprouvette est mise en oscillations forcées de très faible amplitude à l'aide d'un fil de torsion de section circulaire portant au voisinage de son milieu une masse oscillante.

La méthode consiste à mesurer la période des oscillations :

a. du système fil + lame identique à la lame centrale du trilame, ce qui permet de calculer le rapport entre le module de cisaillement de la lame centrale du trilame et le module de cisaillement du fil;

b. du système fil + trilame, ce qui permet de calculer le rapport entre le module de cisaillement des lames externes du trilame et le module de cisaillement du fil.

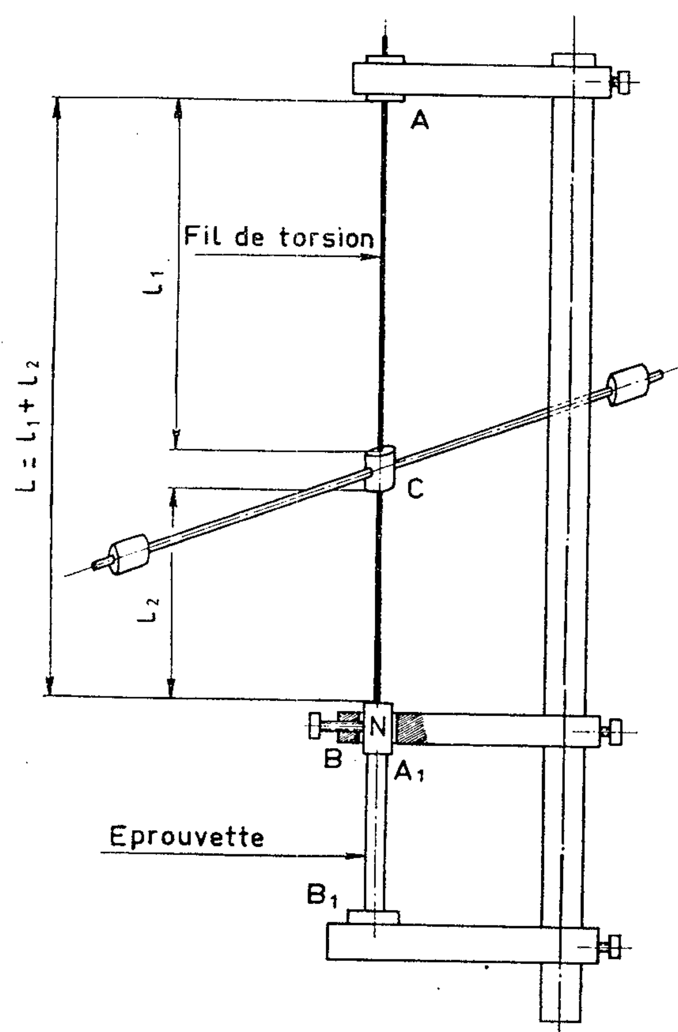


Fig. 1.

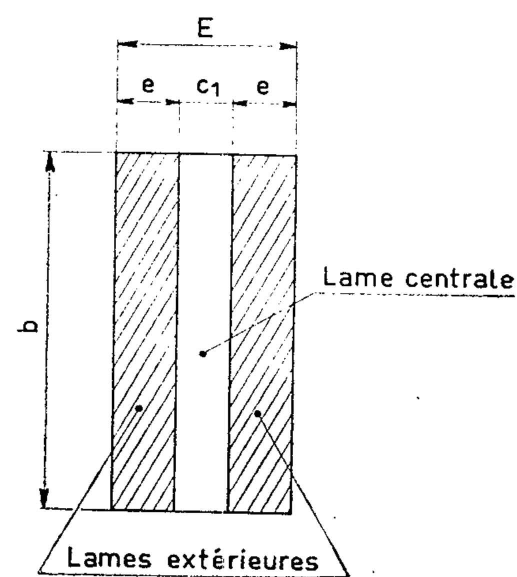


Fig. 2.

a. Soit (*fig*. 1) :

L la longueur totale du fil de torsion;

l_2 la longueur de la partie inférieure du fil;

d le diamètre du fil;

G_f le module de cisaillement du fil;

G_t le module de cisaillement de la matière constituant la lame centrale du trilame;

T_1 la période des oscillations du fil pincé aux deux extrémités;

T_2 la période des oscillations du système : fil + lame centrale du trilame;

R la rigidité à la torsion de l'éprouvette.

On démontre facilement que ces paramètres sont liés par la relation suivante :

$$\text{(1)} \qquad R = \frac{\pi d^4}{32} \frac{B - 1}{L - l_2 B} G_f$$

avec

$$\text{(2)} \qquad B = \frac{T_1^2}{T_2^2} \frac{L}{l_2}.$$

L'éprouvette est constituée par une lame métallique de section rectangulaire fixée entre deux mâchoires à chaque extrémité. Elle ne subit, pendant l'expérience, que des torsions extrêmement faibles (0,0025 radian pour une longueur entre fixations égale à 50 mm).

La rigidité à la torsion R peut donc s'exprimer avec une très bonne approximation ([2]) par la formule

$$(3) \qquad R = k\frac{bc^3}{l_3}G_l,$$

b étant la largeur de la lame, c étant l'épaisseur, l_3 la longueur entre fixations.

Le rapport b/c étant de l'ordre de 20, on peut prendre $k = 1/3$.

En remplaçant, dans l'équation (1), la valeur de R donnée par l'équation (3), on trouve

$$(4) \qquad \alpha = \frac{G_l}{G_f} = \frac{3\pi d^4}{32}\,\frac{l_3}{bc^3}\,\frac{B-1}{L-l_2B}.$$

La mesure des paramètres composant le deuxième membre de l'équation (4) fournit immédiatement la valeur de α.

b. Soit (*fig*. 2) :
c_1 l'épaisseur de la lame centrale du trilame;
e l'épaisseur de chaque lame externe du trilame;
$E = c_1 + 2e$, l'épaisseur totale du trilame;
l'_3 la longueur du trilame entre fixations;
G_{ex} le module de cisaillement de la matière des lames externes du trilame;
T'_2 la période des oscillations du système : fil + trilame;
B' l'expression $(T_1/T'_2)^2(L/l_2)$;
α' le rapport G_{ex}/G_f.

On démontre immédiatement que

$$(5) \qquad \alpha + \left[\left(\frac{E}{c_1}\right)^3 - 1\right]\alpha' = \frac{3\pi d^4}{32}\,\frac{l'_3}{bc_1^3}\,\frac{B'-1}{L-l_2^{B'}},$$

à condition que le rapport b/E soit aussi de l'ordre de 20.

La valeur de α étant déterminée grâce à l'équation (4), l'équation (5) fournit immédiatement α', ce qui permet de calculer le rapport α'/α.

Nous avons vérifié la validité de notre théorie en opérant sur un trilame fer-cuivre dont la lame centrale était constituée par le fer. Une première expérience nous a permis de déterminer le rapport α entre le module de cisaillement du fer utilisé et le module de cisaillement du fil. Nous avons trouvé : $\alpha = 1,022$.

Une couche de cuivre de 125 μ d'épaisseur a ensuite été déposée électrolytiquement sur chaque face de la lame. Un traitement de recristallisation de 30 mn à 500° C a enfin été effectué.

Les résultats suivants ont été obtenus :

$$c_1 = 0{,}190 \text{ mm}, \quad T_1 = 1{,}829 \text{ s},$$
$$e = 0{,}125 \text{ mm}, \quad T'_2 = 2{,}153 \text{ s},$$
$$E = 0{,}440 \text{ mm}, \quad L = 420{,}5 \text{ mm},$$
$$b = 10{,}35 \text{ mm}, \quad l_2 = 170 \text{ mm},$$
$$l'_3 = 50{,}4 \text{ mm}, \quad d = 1{,}50 \text{ mm};$$

d'où

$$\alpha' = 0{,}541,$$

ce qui fait

$$\boxed{\frac{\alpha'}{\alpha} = 0{,}529.}$$

Or les modules de cisaillement du fer et du cuivre ([3]) sont respectivement égaux à $0{,}7337.10^6$ kg/cm² et $0{,}3967.10^6$ kg/cm². Le rapport des deux modules est donc égal à $0{,}3967/0{,}7337 = 0{,}540$. La vérification est excellente. ce qui montre bien la validité de la méthode employée malgré quelques hypothèses simplificatrices que nous avons dû faire pour en établir la théorie.

Il faut remarquer que l'éprouvette n'est soumise qu'à des contraintes extrêmement faibles, et que, en conséquence cette méthode est applicable au cas où les lames externes sont constituées par un matériau très fragile : oxyde métallique par exemple.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

([2]) S. Timoshenko, *Résistance des matériaux*, 2e partie, traduction Ch. Laffitte, Paris, 1949, p. 270-271 ; S. Timoshenko, *Théorie de l'élasticité*, traduction A. de Riva Berni, Paris, 1948, p 268.

([3]) Landolt et Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 1, Berlin 1927, p. 19.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude du radical* BeH *par la méthode du champ auto-cohérent.* Note de MM. **Sergio Aburto, Raymond Daudel, Rolando Gallardo, Roland Lefebvre** et **Reinaldo Muñoz**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ auto-cohérent a été appliquée au radical Be H dans l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ([1]). La molécule est représentée par une fonction d'onde contenant deux couches complètes et une couche incomplète. Le calcul a été fait à partir de conditions d'auto-cohérence qu'on cherche à satisfaire progressivement en partant d'orbitales moléculaires approchées ([2]).

Les orbitales atomiques utilisées sont des orbitales de Slater ([3]) de type $1s$, $2s$ et $2p$ pour le beryllium avec des charges nucléaires effectives égales

à 3, 7 et 2 pour les couches K et L respectivement, et de type 1 *s* avec une charge nucléaire effective égale à 1 pour l'hydrogène. Une série d'approximations a été faite, qui permet d'éliminer certaines des intégrales atomiques pour lesquelles il n'existe pas de tables de valeurs numériques. Ces approximations sont [4] :

1° Deux électrons occupant l'orbitale 1 *s* de l'atome de beryllium constituent un cœur.

2° Les orbitales moléculaires sont formées à partir d'orbitales atomiques orthogonalisées à celles du cœur.

3° Les intégrales monocentriques sont, comme il est normal, calculées à partir des orbitales orthogonalisées. Par contre, dans les intégrales bicentriques on remplace ces dernières par des orbitales non orthogonalisées. On a, en effet, observé que cette transformation qui simplifie beaucoup le calcul ne modifie que très peu les valeurs des intégrales.

4° Les éléments de l'hamiltonien de cœur intervenant dans les conditions d'auto-cohérence sont calculés exactement s'ils sont monocentriques. Les éléments bicentriques sont calculés en diminuant la charge du noyau de beryllium de deux unités, en même temps qu'on fait disparaître de l'hamiltonien l'effet des électrons de cœur.

La fonction d'onde totale ainsi obtenue contient des orbitales moléculaires qui sont strictement orthogonales, contrairement à ce qui se passe si l'on ne tient compte des électrons de cœur qu'en diminuant de deux unités la charge du noyau de beryllium.

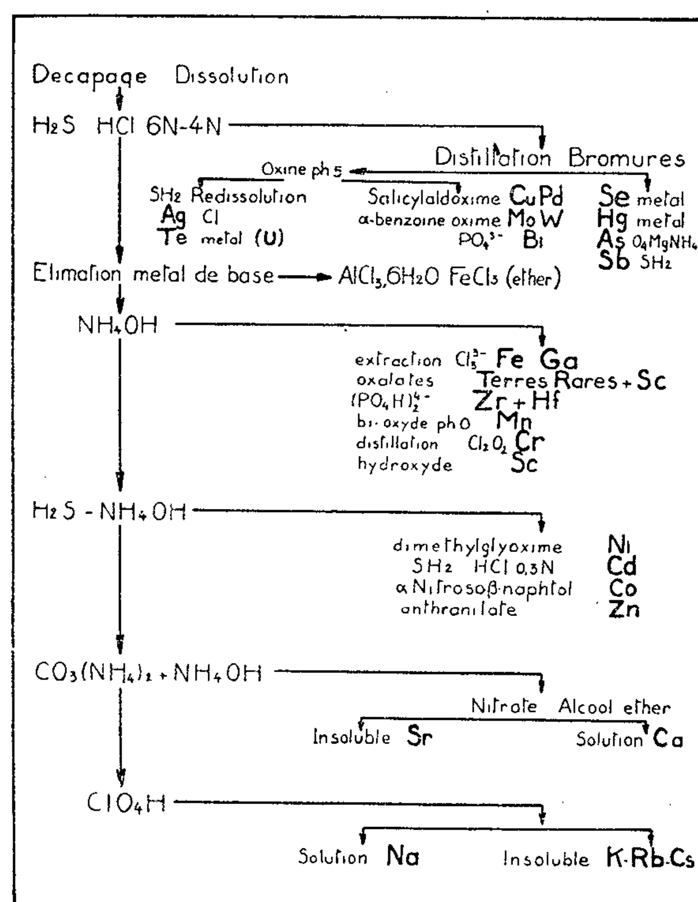
Le calcul a été fait pour quatre distances internucléaires dans le voisinage de la distance d'équilibre expérimental, ce qui a permis de déterminer théoriquement cette distance d'équilibre ainsi que la valeur de l'énergie totale pour cette distance. La distance calculée vaut 1,33 Å [expérimentalement [5] 1,34 Å] et l'énergie totale —412,18 eV [expérimentalement [5] —414,74 eV]. L'énergie de dissociation calculée vaut 2,75 eV [expérimentalement [2] 2,2 eV]. On doit remarquer ici que, contrairement à ce qui se passe habituellement, la fonction de la méthode des orbitales moléculaires peut tendre adiabatiquement vers une fonction représentant correctement les atomes lorsque la distance internucléaire devient infinie. En effet, les deux systèmes peuvent être représentés par la configuration $(\Phi_1)^2 (\Phi_2)^2 (\Phi_3)$.

(1) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.
(2) R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 168.
(3) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.
(4) S. Bratoz et R. Lefebvre, Calculs non publiés.
(5) D'après G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I : *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Company, New-York, 1957.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse systématique des impuretés de l'aluminium et du fer de « zone fondue » par irradiation à la pile atomique.* Note (*) de MM. **Jean Gaittet** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la possibilité d'obtenir une séparation très poussée des nombreux radioisotopes produits au cours de l'irradiation par les neutrons sur le fer ou l'aluminium de zone fondue, nous avons mis au point un ensemble de séparations chimiques qui nous permet de doser une trentaine d'éléments avec une sensibilité supérieure ou égale à $0,1.10^{-6}$ sur une prise d'essai de 1 g.

Nous avons déjà signalé la possibilité d'effectuer par irradiation à la pile atomique le dosage d'un certain nombre d'éléments dans le fer et l'aluminium très purs ([1]), ([2]), ([3]). Après une semaine d'irradiation dans un flux de l'ordre de 10^{12} n/cm^2/s (pile El_2 de Saclay), l'échantillon est décapé par une attaque superficielle dans la soude dans le cas de l'aluminium ou dans l'acide nitrique dilué dans le cas du fer.



L'aluminium est dissous dans l'acide chlorhydrique. Pour le fer, la mise en solution est effectuée par l'acide nitrique dont on chasse l'excès par de l'acide formique, le fer est ensuite complexé par de l'acide oxalique avant la précipitation des sulfures par l'hydrogène sulfuré.

Sur la solution d'attaque on effectue, après l'addition d'entraîneurs non radioactifs des éléments recherchés, les séparations chimiques suivant le plan présenté sur la figure 1.

Les teneurs sont données en parties par million (1 p. p. m. $= 10^{-6}$).

Éléments.	Al 99,996 %.	AlZF (*) alumine.	AlZF (*) graphite.	FeZF sous hydrogène.	Sensibilité (**) (p. p. m.).
Sélénium	≦0,1	–	<0,03	<0,01	0,004
Mercure	≦0,01	–	<0,004	<0,25	0,004
Arsenic	0,15	0,001	0,0015	≦0,001	0,0004
Antimoine	1,2	0,002	0,0026	0,1	0,001
Cuivre	1,9	0,08	0,02	5	0,002
Palladium	≦0,001	–	–	<0,001	0,001
Molybdène	≦0,2	–	–	5	0,04
Tungstène	≦0,01	–	–	–	0,0004
Bismuth	≦0,1	–	≦0,03	≦0,03	0,1
Argent	≦0,1	–	≦0,03	<0,02	0,1
Tellure	≦1	–	–	≦0,5	0,5
Uranium (Te fission)	<0,002	–	–	–	0,01
Gallium	0,3	0,05	0,02	0,08	0,001
Manganèse	0,72	0,15	0,12	≦2	0,01
Fer	3	≦1	≦1	–	1
Scandium	0,9 à 1,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	<0,01	0,001
Yttrium (****)	0,5 à 1	<0,01	<0,01	<0,01	0,003
Holmium (****)	0,1 à 0,15	<0,001	<0,001	<0,001	0,00006
Samarium (****)	0,005 à 0,01	<0,001	<0,001	<0,001	0,0001
Praséodyme (****)	0,2 à 0,3	<0,001	<0,001	<0,001	0,0003
Cérium (****)	≦0,25 à 0,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,01
Zirconium + Hafnium	<3	<3	<3	–	0,2
Tantale	≦2	≦2	≦2	–	0,01
Nickel	–	≦1	≦0,5	≦0,5	0,5
Zinc	20	1	≦0,05	<0,1	0,01
Cadmium	3,5	0,025–0,07	≦0,002	≦0,01	0,002
Cobalt	≦0,01	≦0,01	≦0,01	≦0,01	0,01
Calcium	≦4 à 5	≦0,5	≦0,5	≦0,5	0,5
Strontium	≦1	<0,5	<0,5	≦0,5	0,5
Potassium	<0,2	≦0,01	≦0,01	<0,1	0,01
Rubidium	≦0,01	≦0,01	≦0,01	<0,1	0,01
Cæsium	≦0,01	≦0,01	≦0,01	<0,1	0,01
Sodium	2	≦0,2	≦0,2	<0,1	0,2 (***) ou 0,001

(*) Les prélèvements pour analyse ont été effectués à 20 cm de la tête des barreaux.

(**) La sensibilité est calculée pour un échantillon de 1 g irradié 7 jours dans un flux de 2.10^{12} n/cm²/s.

(***) La sensibilité du dosage du sodium dans l'aluminium est limitée par la réaction $^{27}_{13}Al(n, \alpha)\,^{24}_{11}Na$.

(****) Les terres rares sont identifiées seulement par les périodes de décroissance trouvées dans le groupe des oxalates et l'on a calculé les concentrations des éléments dont la présence est la plus probable.

Ces séparations ne sont possibles que grâce à un emploi judicieux de la technique des entraîneurs. Ainsi, on ajoute du cuivre et de l'arsenic (3 et 6 mg respectivement) avant la précipitation des sulfures acides. Les hydroxydes sont précipités après addition des entraîneurs manganèse, lanthane, zirconium, gallium; les entraîneurs du groupe chimique suivant

(cobalt, zinc, nickel, cadmium) sont ajoutés en même temps afin de réduire au minimum d'adsorption des radioisotopes de ces éléments sur les précipités d'hydroxydes. Les entraîneurs calcium et strontium, par contre, ne sont ajoutés qu'au moment de la précipitation des carbonates en milieu alcalin. Les différents précipités sont purifiés par des techniques adaptées à chaque cas et qui seront décrites dans une autre publication (4).

L'identification de chaque radioisotope est faite après séparation chimique complète, grâce à l'étude de ses propriétés nucléaires : période de décroissance, nature et énergie du rayonnement émis. Dans le cas des radioisotopes de très longue période l'emploi de la spectrométrie du rayonnement γ est particulièrement précieux.

On remarquera que la présence d'uranium peut être décelée par un de ses produits de fission, le tellure 132 de période 77 h. De trop fortes teneurs en cet élément rendraient très imprécise l'analyse des éléments dont certains isotopes sont des produits de fission de l'uranium.

Ce procédé d'analyse systématique a été appliqué aux dosages des impuretés dans l'aluminium et le fer de « zone fondue ». Les résultats des analyses sont groupés dans le tableau.

On confirme pour tous les éléments dosés la très grande pureté de ces métaux de « zone fondue ». On observe dans le cas de l'aluminium une plus grande purification pour le métal traité par zone fondue en nacelle de graphite et sous vide. On remarque aussi la présence dans nos aluminiums d'environ une partie par million de scandium qui s'élimine mal par le traitement de zone fondue tandis que les terres rares présentes en faibles concentrations dans l'aluminium industriel sont bien extraites.

En conclusion, nous décrivons un procédé d'analyse systématique d'environ une trentaine d'éléments avec une sensibilité supérieure ou égale à $0,1.10^{-6}$ sur une prise d'essai de l'ordre du gramme. Cette analyse par irradiation à la pile atomique est particulièrement adaptée au dosage de traces ultimes d'impuretés dans les métaux purifiés par la méthode de la zone fondue, car elle permet d'obtenir à la fois une très grande sensibilité, une spécificité exceptionnelle de chaque dosage. En outre, on ne craint pas les pollutions par les réactifs ou les récipients utilisés en cours d'analyse.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108.

(2) Ph. Albert, F. Montariol, R. Reich et G. Chaudron, 2*d Radioisotopes Techniques Conference*, Oxford, 2, 1954.

(3) Ph. Albert, *Annales de Chimie*, 13e série, 1, 1956, p. 827.

(4) Ph. Albert et J. Gaittet, *Revue de Métallurgie*, 1959 (sous presse).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pyrophosphates de calcium.* Note (*) de

M. **André Boullé** et Mlle **Marie-Paule Dubost**, transmise par M. Paul Lebeau.

Préparation et étude d'un nouveau pyrophosphate de calcium (α) de formule $P_2O_7H_{1,26}Ca_{1,37}H_2O$ qu'on suggère de considérer comme un sel double : $2P_2O_7H_2Ca\ P_2O_7Ca_2\ 3H_2O$. Le pyrophosphate α donne par évolution thermique un pyrophosphate β qui est le constituant principal des mélanges résultant de la déshydratation à $t \leq 310^\circ$ de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$.

La présence de pyrophosphate acide $P_2O_7H_2Ca$ a été observée par Hill [1] puis par Thilo [2] dans les produits de déshydratation de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$ en atmosphère humide. Ce dernier auteur a obtenu $P_2O_7H_2Ca$ presque pur en chauffant à 200° un mélange de PO_4H_3 et de CO_3Ca, la quantité d'acide étant égale à quatre fois celle qui correspond au rapport $R = CaO/P_2O_5 = 1$ relatif à $P_2O_7H_2Ca$.

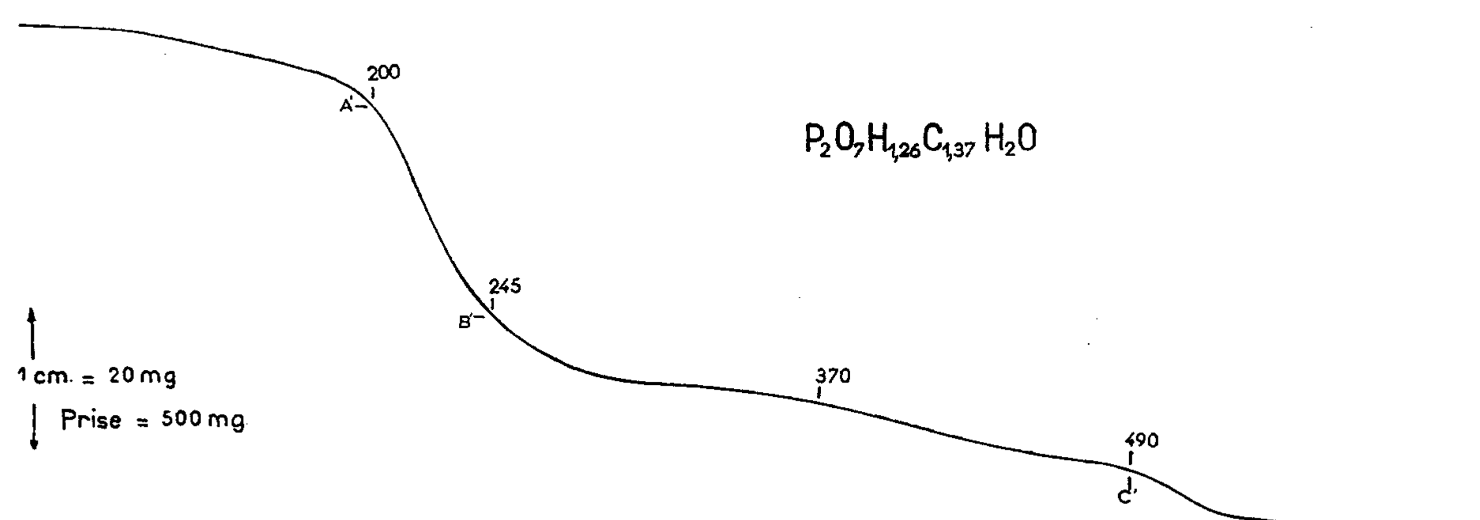


FIG. 1

Nous avons utilisé des solutions d'acide $P_2O_7H_4$ provenant de la réaction : $P_2O_7Ag_4 + 4ClH \rightarrow P_2O_7H_4 + 4ClAg$. La liqueur filtrée est neutralisée partiellement soit par CO_3Ca soit par $P_2O_7Ca_2 4H_2O$ (hydrate résultant d'une double décomposition entre $P_2O_7Na_4$ et Cl_2Ca) jusqu'à avoir un dépôt de cristaux qu'on recueille et sèche sous vide. Une variante de cette méthode consiste à attaquer $P_2O_7Ag_4$ par une solution de Cl_2Ca dans ClH de manière à obtenir après filtration de $ClAg$ le rapport $R = CaO/P_2O_5 = 1$ dans la solution.

Les mêmes cristaux se déposent également à partir de solutions préparées soit par mélange de solutions de $P_2O_7H_2Na_2$ et de Cl_2Ca soit par dissolution de $P_2O_7Ca_2 4H_2O$ dans NO_3H dilué.

Toutes les opérations sont effectuées au voisinage de 0°.

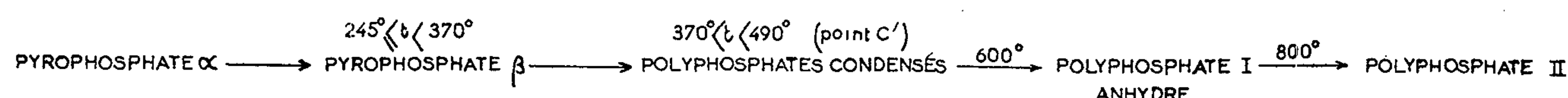
Les cristaux de diverses préparations ont d'après l'analyse chimique une composition représentée par la formule $P_2O_7H_{1,26}Ca_{1,37}H_2O$; ils se forment dans des solutions de pH compris entre 1 et 3, et pour lesquelles le rapport R

varie de 0,95 à 1,4 ; cette observation permet d'envisager qu'on est en présence d'un composé défini.

Leur diagramme X de poudres est caractéristique, différent de ceux décrits pour $P_2O_7H_2Ca$ ($R = 1$) et pour $(P_2O_7H)_2Ca_3\,3H_2O$ ($R = 1{,}5$), pyrophosphate obtenu par Thilo ([2]) par action de $P_2O_7H_4$ sur $(ClO_4)_2Ca$.

L'analyse chromatographique permet l'identification de l'anion ; Thilo ([2]) conseille, dans le cas des phosphates de calcium solubles, d'éliminer, par précipitation à l'état d'oxalate, les ions calcium qui gênent parfois la migration, et de réaliser les chromatogrammes sur la solution de phosphate de sodium. Nous avons modifié la méthode pour l'appliquer aux phosphates de calcium peu solubles ; ceux-ci sont broyés à 0° en présence d'une solution de $C_2O_4Na_2$. Ce mode opératoire ne modifie pas la nature de l'anion ainsi qu'il résulte d'essais réalisés avec des phosphates connus ; il est applicable lorsque le sel de calcium est facilement attaquable par la solution de $C_2O_4Na_2$; c'est le cas pour le nouveau composé que nous avons préparé et que nous appelons : pyrophosphate α.

L'analyse thermogravimétrique (vitesse de chauffe : 150°/h) réalisée en atmosphère sèche indique entre 200 et 250° une déshydratation rapide ; la perte à 245° est de 6,5 % environ et correspond sensiblement à la molécule d'eau figurant dans la formule. Les produits trempés à $245° \leq t \leq 370°$ ont le même diagramme X ; sur leurs chromatogrammes apparaît principalement l'anion pyrophosphorique ; nous désignons par β le pyrophosphate ainsi formé. Au-delà de 370°, il se forme des polyphosphates condensés cependant que se termine le départ d'eau, rapide de 490 à 600°. Le polyphosphate anhydre obtenu à 600° subit une transformation à 800° mise en évidence par les diagrammes X. Le schéma ci-dessous représente l'ensemble de ces observations :



Le pyrophosphate α est attaqué par l'eau (lentement à 0°, plus rapidement à 20°) avec formation de $P_2O_7Ca_2\,4H_2O$ insoluble, identifié par son diagramme X et son analyse qui conduit à un rapport légèrement supérieur à 2 (moyenne $R = 2{,}05$). La mesure du pH de la solution permet de suivre l'avancement de la réaction ; celle-ci est terminée lorsque le pH se fixe à la valeur 3,7 ; la solution ne contient d'après la chromatographie que l'anion pyrophosphorique et a un rapport $R = CaO/P_2O_5 \neq 1$ ($R = 1$ pour $P_2O_7H_2Ca$). A partir d'un poids connu de pyrophosphate α la répartition de P_2O_5 et de CaO entre le précipité (recueilli et pesé) et la solution (étendue à un volume connu) a été déterminée. Si l'on exprime les résultats des dosages effectués sur la solution en $P_2O_7H_2Ca$, on peut approximativement faire correspondre à deux molécules de $P_2O_7H_2Ca$ dissous, une molécule de $P_2O_7Ca_2\,4H_2O$ insoluble.

L'ensemble de ces résultats suggère de considérer le pyrophosphate α comme un sel double de formule $2P_2O_7H_2Ca,\ P_2O_7Ca_2,\ 3H_2O$ ($R = 1{,}33$).

Rappelons que l'existence de sels doubles tel $2\,PO_4H_2K, P_2O_7H_2K_2$ a été mise en évidence simultanément par Thilo ([3]) et par l'un de nous ([4]) lors de recherches sur l'évolution thermique de PO_4H_2K. La faible différence entre les valeurs des rapports $R = 1{,}33$ pour le sel double envisagé, $R = 1{,}37$ pour le pyrophosphate α, est peut-être due au fait que les cristaux, dont le dépôt est lent et se prolonge plusieurs jours, subissent une légère altération par action de l'eau avec formation de $P_2O_7Ca_2\,4H_2O$. De toutes manières, une étude de la structure pourra seule préciser la vraie nature du pyrophosphate α.

Quant au pyrophosphate β, sa formule ne peut être établie; d'après les chromatogrammes, il contient de faibles quantités d'orthophosphate. Signalons que, d'après une étude en cours, il est le constituant principal du mélange de polyphosphates obtenu entre 295 et 310° par chauffage en atmosphère sèche de l'orthophosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$ (vitesse de chauffe : 150°/h). Le détail de ces travaux sera publié dans un autre Recueil; nous donnons dès maintenant les distances réticulaires (en angströms) pour les deux pyrophosphates α et β; les diagrammes de rayons X ont été réalisés au moyen d'une chambre Seeman-Bohling ($d = 60$ mm) avec la radiation monochromatique $CuK\alpha$:

Pyrophosphate α : 6,79 ff; 6,20 f; 5,50 ff; 4,73 mf; 3,73 ff; 3,63 mF; 3,46 f; 3,42 ff; 3,15 FF; 3,12 f; 3,08 f; 3,00 f; 2,80 mf; 2,75 mf; 2,70 mf; 2,66 mf; 2,47 ff; 2,37 ff; 2,345 ff; 2,04 F; 2,02 ff; 2,01 ff; 1,98 ff; 1,745 m; 1,57 mf; 1,54 ff.

Pyrophosphate β : 5,41 mf; 4,90 mf; 4,46 f; 3,81 F; 3,77 m; 3,70 mf ; 3,41 F; 3,35 m; 3,20 f; 3,14 F; 3,11 mf; 2,94 mf; 2,82 mf; 2,79 m; 2,76 mf; 2,71 mf; 2,58 m; 2,39 m; 2,28 mf; 2,19 m; 2,16 m; 2,12 f; 1,955 f; 1,95 f; 1,83 mf; 1,67 f; 1,575 mf; 1,51 f.

Les intensités sont : ff, très faible; f, faible; mf, moyennement faible; m, moyenne; mF, moyennement forte; F, forte; FF, très forte.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) W. L. Hill, J. B. Hendricks, E. J. Fox et J. G. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 39, n° 12, 1947, p. 1667-1672.
([2]) E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 290, nos 5-6, 1957, p. 224-237.
([3]) E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 281, nos 5-6, 1955, p. 262-283.
([4]) A. Boullé, M. Dominé-Bergès et C. Morin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1772-1775.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des combinaisons des sulfures des terres rares et du sulfure d'aluminium.* Note (*) de M. **Jean Flahaut**, Mme **Madeleine Patrie** et M. **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure d'aluminium, ainsi que le sulfure de gallium, donnent avec les sulfures des terres rares des combinaisons équimoléculaires bien cristallisées, dont on décrit les propriétés cristallographiques. Dans le seul cas du sulfure de lanthane, l'addition de sulfure d'aluminium dans des proportions $\frac{Al}{Al + La}$ voisines de 0,69, conduit à la formation d'un verre amorphe aux rayons X, et de bas point de fusion.

A la suite des travaux effectués ces dernières années sur le sulfure d'aluminium ([1]) et les sulfures de terres rares ([2]), nous avons étudié les systèmes formés par le sulfure d'aluminium avec les sulfures de lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, gadolinium et yttrium.

Les combinaisons entre les oxydes de ces mêmes éléments sont bien connues. Rappelons, par exemple, les travaux de Bertaut et Forrat ([3]), qui ont montré que les composés $Me\,AlO_3$ appartiennent à la classe des pérovskites déformées.

Aucune étude semblable n'a été effectuée avec les sulfures. Nous les avons obtenus en chauffant vers 1250°, dans un courant d'hydrogène sulfuré, le sulfure S_3Me_2 de la terre rare additionné de la quantité voulue d'aluminium en limaille. Toutes ces préparations ont été réalisées dans des conditions absolument identiques : en particulier, arrêt brusque du chauffage à la fin de chaque opération, le four peu calorifugé, revenant rapidement à la température ordinaire.

Les produits se présentent sous l'aspect de masses fondues, bien cristallisées.

Au voisinage de la composition équimoléculaire (formule $S_3\,Al\,Me$), il existe une phase cristalline distincte, présentant un spectre de rayons X caractéristique, qui est le même pour tous les éléments étudiés. Le diagramme de Laue fait à l'aide d'un cristal unique de S_3AlCe montre la symétrie hexagonale $C\,6/m$. Sur les diagrammes de cristal tournant, les seules réflexions $000l$ visibles correspondent à l'indice l pair. Les groupes de recouvrement possibles sont donc C_6 (6) ou C_{6h} (2). Nous n'avons pu rattacher ces données cristallographiques à aucun type connu pour les compositions X_3AB. Le paramètre a décroît linéairement en fonction des numéros atomiques croissants des lanthanides, en accord avec la contraction lanthanidique. Par contre, le paramètre c est sensiblement constant et égal à $6{,}07 \pm 0{,}01$ kX. Le dérivé de l'yttrium a une valeur un peu plus élevée : $c = 6{,}10 \pm 0{,}01$ kX.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Y.
Paramètre a (kX)	10,15	10,03	9,95	9,88	9,78	9,67	9,62
» c (kX)	6,07	6,07	6,08	6,07	6,06	6,06	6,10
$\frac{c}{a}$	0,598	0,603	0,611	0,614	0,620	0,627	0,634
Densité d_4^0	3,78	3,89	3,91	4,05	4,25	4,37	–

Nous devons mentionner que le spectre de S_3AlPr peut également s'interpréter dans le système cubique centré, avec $a = 2\,c = 12{,}16$ kX.

En dehors des combinaisons équimoléculaires des deux sulfures, nous avons préparé des mélanges correspondant à des teneurs en aluminium différentes. Dans le cas du lanthane, la zone étudiée allant de S_3La_2 pur,

jusqu'aux produits de rapport Al/(Al + La) = 0,75, ne présente pas aux rayons X d'autres phases que celle du sulfure double décrit ci-dessus. Le domaine d'homogénéité du sulfure double paraît très restreint, car nous n'avons pas décelé de variations des paramètres de part et d'autre de la composition S_3AlMe. Il est cependant probable que la structure des composés S_3AlMe est lacunaire; en effet, il est impossible de faire concorder les densités expérimentales avec celles qui sont calculées à partir des dimensions cristallines, sur la base d'un nombre entier de molécules S_3AlMe par maille, si ce n'est en faisant intervenir celles-ci au nombre de 4,70, moyenne des valeurs obtenues avec les éléments étudiés.

Nous avons effectué des déterminations de point de fusion sur tous les échantillons obtenus avec le lanthane. La courbe de fusion en fonction de la composition ne présente aucune anomalie, mais seulement une pente régulière assez faible, entre les compositions 0,380 (1300° C) et 0,555 (1220° C). Elle ne permet donc pas de déterminer la composition exacte du sulfure double.

Quelques essais ont été réalisés en remplaçant l'aluminium par le gallium ou l'indium, et nous avons obtenu les sulfures doubles avec le lanthane et l'yttrium, seuls éléments étudiés. La méthode de préparation est identique à celle précédemment décrite mais il est nécessaire de chauffer à plus basse température (900° C) afin de limiter la volatilisation des sulfures de gallium ou d'indium. Malgré cela, il n'est pas possible d'isoler de cette façon des produits de composition définie. Cependant les spectres de rayons X des sulfures doubles à base de gallium sont identiques à ceux des sulfures précédents, et permettent de conclure à l'existence de composés de même formule. Les paramètres cristallins possèdent exactement les mêmes valeurs :

	a.	*c*.	$\frac{c}{a}$.
S_3GaLa	10,15 kX	6,07 kX	0,598
S_3GaY	9,62 kX	6,10 kX	0,634

Par contre la structure des sulfures doubles à base d'indium est différente.

Verres de sulfure. — Les mélanges fondus de sulfure d'aluminium et de sulfure de lanthane présentent une structure vitreuse pour les rapports Al/(La + Al) voisins de 0,69.

L'examen microscopique montre, vers la composition 0,60, l'apparition d'inclusions amorphes jaune pâle, dans la masse cristallisée du sulfure double. Pour des teneurs croissantes en aluminium, l'aspect vitreux s'étend progressivement à toute la masse, et celle-ci devient homogène pour les rapports compris entre 0,67 et 0,72 environ. Au-delà, se développent dans le verre de nouvelles inclusions cristallisées grises dont nous n'avons pu définir la nature chimique.

Les diagrammes de rayons X, correspondant aux verres homogènes, ne présentent pas de raies, mais seulement un anneau très flou.

Les déterminations de points de fusion montrent un affaissement brutal de la couche de fusion du système S_3La_2—S_3Al_2, dans la zone des verres. Nos résultats sont les suivants :

Composition $\frac{Al}{Al + La}$	0,500	0,600	0,637	0,667	0,692	0,714	0,733	1
Point de fusion (°C)	1260	875	850	845	825	840	860	1145

On note un minimum arrondi pour le rapport $Al/Al+La=0,69$ environ, qui nous permet de définir la composition correspondant aux meilleures qualités vitreuses, en accord avec l'observation microscopique.

Il ne se forme pas de verre quand on remplace le sulfure de lanthane par le sulfure de néodyme : les diagrammes de rayons X présentent le spectre du sulfure double, et il n'y a pas d'affaissement de la température de fusion; ainsi un produit de composition $Al/(Al + Nd) = 0,69$ ne fond pas encore à 1100° C. Avec le sulfure de cérium, des zones vitreuses sont visibles, mais elles sont toujours accompagnées d'inclusions cristallisées; les diagrammes de rayons X présentent également le spectre du sulfure double-

Ainsi la réalisation d'un verre n'est possible qu'avec le premier élément de la série des terres rares.

Ce verre s'altère assez rapidement à l'humidité et ne peut être conservé qu'en milieu sec. Nous présenterons prochainement une publication consacrée aux verres de sulfure.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) J. FLAHAUT, *Ann. Chim.*, (12), 7, 1952, p. 632.

(2) M. PATRIE, *Thèse de Doctorat d'Université en Pharmacie*, Paris, 1957.

(3) F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1219.

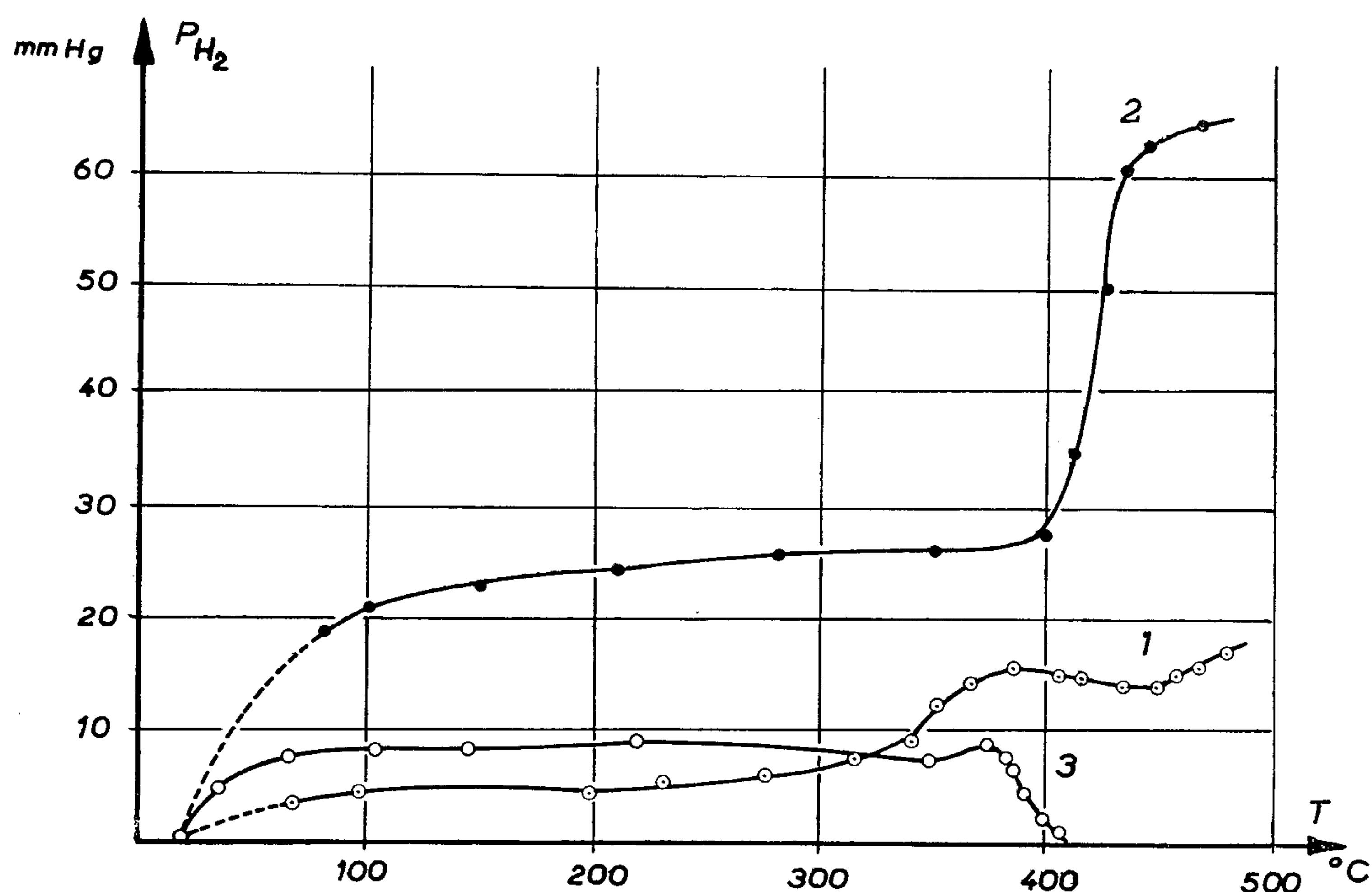
CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de la vapeur d'eau sur le lithium.* Note (*) de MM. **JEAN BESSON** et **WERNER MÜLLER**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le produit primaire de la réaction est l'hydroxyde LiOH, pouvant former secondairement du monohydrate LiOH, H_2O. Mais, dès 200° au moins, donc très en dessous de sa température de dissociation, il réagit sur le lithium en excès en donnant l'oxyde Li_2O, de sorte que ce dernier est pratiquement, vers 450°, le seul produit solide de la réaction. De l'hydrure LiH peut aussi se former en petite quantité vers 400°.

La réaction de la vapeur d'eau à pression partielle constante sur le lithium a été suivie par manométrie, en mesurant la quantité d'hydrogène dégagé, et par étude aux rayons X des produits de la réaction. Le lithium, contenant 1,5 % de sodium et, au plus, 0,1 % d'azote, est

façonné en cylindres dans l'huile de vaseline, lavé à l'éther et introduit sous éther dans l'appareil. L'éther est ensuite éliminé par le vide.

A température ordinaire, sous une pression de vapeur d'eau de 16 mm de mercure, on observe, en quelques secondes, la formation d'une couche noire. Cette couche, déjà observée par Deal et Svec ([1]), se transforme ensuite en couche blanche, que son spectre X caractérise comme étant l'hydroxyde LiOH. Enfin apparaissent, après un temps variable, les raies du monohydrate LiOH, H_2O, pouvant former des efflorescences aux arêtes de l'échantillon.



La couche primaire noire, trop mince pour être étudiée par la technique Debye-Scherrer normale, est aussi formée d'hydroxyde, mais subissant des tensions internes considérables susceptibles de modifier ses propriétés optiques. Ces tensions sont mises en évidence par la méthode de Dankow et Tschurajew ([2]) : en déposant par évaporation un film de lithium sur une plaque mince de mica et en soumettant l'ensemble à l'action de la vapeur d'eau, on observe, en même temps que l'apparition de la couche noire, une forte courbure convexe de la lame de mica, qui prouve l'existence d'une compression interne dans cette couche. Cette compression provient du fait que le rapport des volumes équivalents de l'hydroxyde et du métal (1,26) est plus grand que 1. Pour le seul autre produit qui pourrait, à la rigueur se former, l'oxyde Li_2O, ce rapport vaut 0,58 et conduirait à une courbure concave.

A température linéairement croissante, on obtient des courbes manométriques de trois types différents (*fig.*).

Le type 1, obtenu normalement sous pression moyenne de vapeur d'eau (ici 16 mm), montre un premier dégagement d'hydrogène rapide dès la température ordinaire puis fortement ralenti, suivi, vers 350-400°, d'un nouveau dégagement lui-même interrompu par une absorption notable vers 400°, le dégagement gazeux reprenant au-delà. La ou les réactions dégageant de l'hydrogène sont donc compensées vers 400° par une réaction qui en absorbe.

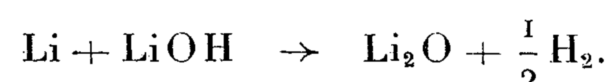
En augmentant la pression de vapeur d'eau jusqu'à 20 mm, on supprime ou diminue l'importance de la réaction d'absorption et l'on n'observe que la succession de deux dégagements d'hydrogène (type 2).

Au contraire, en diminuant la pression de vapeur d'eau (12 mm), on peut, assez exceptionnellement d'ailleurs, obtenir le type 3 où le deuxième dégagement d'hydrogène est presque entièrement masqué par l'absorption de ce gaz qui se poursuit jusqu'à une pression nulle.

L'étude des spectres X des produits de réaction permet une interprétation simple de ces courbes.

Le produit primaire est l'hydroxyde LiOH, formant à la surface du métal une couche noire, puis blanche, qui ralentit le dégagement d'hydrogène. Il peut former secondairement le monohydrate LiOH, H_2O, dont les raies sont encore visibles à 200°.

Les raies de l'oxyde Li_2O apparaissent au-dessus et subsistent seules à 450°. Mais cet oxyde ne peut provenir de la dissociation de l'hydroxyde, certainement stable à 450° sous la pression utilisée. La seule autre réaction pouvant le donner est celle signalée par Neumann [3] entre le métal lui-même et l'hydroxyde formé d'abord :



$$Li + LiOH \rightarrow Li_2O + \frac{1}{2} H_2.$$

Cette réaction n'est observable qu'au-dessus de la température de fusion du lithium (180°) et sa vitesse devient notable vers 350°. Elle fournit alors une quantité d'hydrogène égale à celle obtenue dans le premier stade de la réaction.

Enfin si les conditions expérimentales sont favorables (absence d'agitation de l'atmosphère, pression de vapeur d'eau assez faible, vitesse de chauffe suffisante), on aperçoit dans le spectre du produit de réaction vers 450° la raie 200 de l'hydrure LiH. L'atmosphère au voisinage de l'échantillon s'est suffisamment appauvri en vapeur d'eau pour permettre l'absorption plus ou moins complète par le lithium de l'hydrogène dégagé par les deux premières réactions. Bien entendu, si l'on poursuit l'expérience,

la vapeur d'eau finit par diffuser et détruit l'hydrure en donnant l'hydroxyde puis l'oxyde si le métal est en excès.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

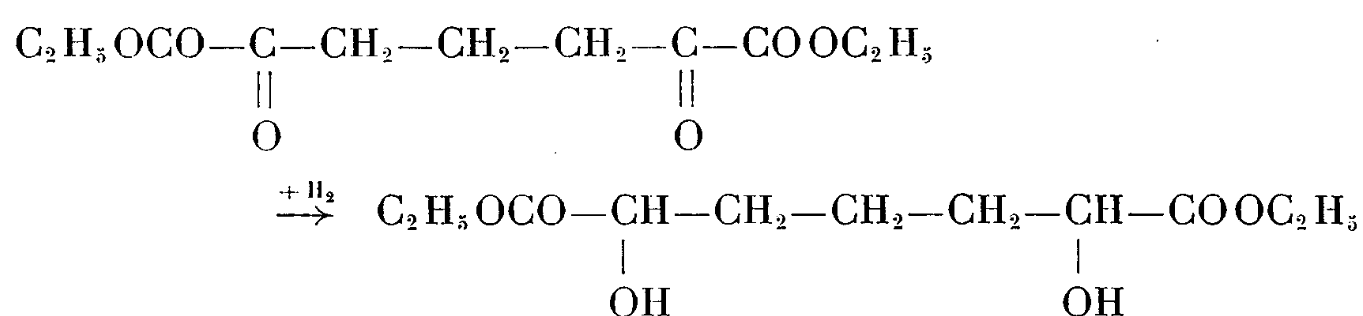
(1) B. E. Deal et H. J. Svec, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6173.

(2) P. D. Dankow et P. V. Tschurajew, *Doklad. Akad. Nauk.*, 73, 1950, p. 1221.

(3) B. Neumann, *Z. Elektrochem.*, 21, 1915, p. 150.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode d'obtention des esters de divers acides α.α'-dihydroxypiméliques.* Note de M. **Henry Gault** et Mlle **Régine Onno**, présentée par M. Marcel Délépine.

L'objet de cette première communication est de décrire la préparation du diester de l'acide α.α'-dihydroxypimélique par hydrogénation catalytique du diester de l'acide α.α'-dicétopimélique.



1. Diester α.α'-dicétopimélique. — Cet ester préparé antérieurement (1) soit à partir de l'acide correspondant, soit à partir du dianhydride-méthylène-*bis*-oxalacétique avait été décrit comme indistillable sans décomposition et n'avait pu être isolé à l'état pur.

L'estérification directe de l'acide α.α'-dicétopimélique par la méthode azéotropique (mélange estérifiant-alcool-benzène), nous a permis, au contraire, de l'obtenir à l'état de grande pureté avec un rendement de transformation de 62 %. Nous donnons ci-après quelques indications relatives à ses propriétés physiques et à son comportement chimique.

1° *Caractéristiques physiques* : É_{13} 172-174°; $\text{É}_{0,1}$ 140-142°; $\text{É}_{0,05}$ 125-127°; n_D^{25} 1,4611.

2° *Déterminations analytiques* (dosage de carbone et d'hydrogène) : $C_{11}H_{16}O_6$, calculé %, C 54,14; H 6,61; trouvé %, C 54,18; H 6,37.

3° *Réaction colorée avec le chlorure ferrique.* — En solution alcoolique : coloration brun noir.

4° *Dérivés dihydraziniques :*

Diphénylhydrazone (F 148°) : $C_{23}H_{28}O_4N_4$, calculé %, 65,15; H 6,60; N 13,22; trouvé %, C 64,81; H 6,72; N 13,40.

Di-2.4-dinitrophénylhydrazone (F 155°) : $C_{23}H_{24}O_{12}N_8$, calculé %, 45,73; H 4,01; N 18,52; trouvé %, C 46,10; H 4,78; N 18,57 et 18,59.

2. HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. DIESTER $\alpha.\alpha'$-DIHYDROXYPIMÉLIQUE. — Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés :

On introduit dans un autoclave à agitation mécanique 5 g de nickel Raney, en suspension dans 150 ml d'alcool absolu, et une solution dans 250 ml d'alcool absolu, de 115 g (0,47 mol) d'ester α-α'-dicétopimélique. On porte progressivement la température à 100°. La pression initiale étant de 100 kg, on observe, dès 80°, une absorption d'hydrogène qui se ralentit progressivement pour cesser au bout de 4 h. Après essorage du nickel et évaporation de l'alcool, on recueille un liquide huileux (110 g) dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique et qu'on distille sous 0,1 mm de mercure. On recueille deux fractions :

a. $É_{0,1}$ 120-124°, 8 g;

b. $É_{0,1}$ 150-155°, 95 g.

La fraction (*a*) est un liquide mobile qui décolore instantanément l'eau de brome et peut être considérée, de ce fait, comme dérivant de l'ester $\alpha.\alpha'$-dihydroxypimélique par perte d'une molécule d'eau, mais nous ne sommes pas encore en état de préciser sa structure réelle.

La fraction (*b*) est constituée par l'ester $\alpha.\alpha'$-dihydroxypimélique (Rdt 80 %).

1° *Caractéristiques physiques* : $É_{13}$ 184-186°; $É_{0,07}$ 149-150°; n_D^{19} 1,4555.

2° *Déterminations analytiques* (dosage de carbone et d'hydrogène) : $C_{11}H_{20}O_6$, calculé % ; C 53,27; H 8,13; trouvé %, C 53,03; H 8,03.

Étude du comportement chimique :

Dérivé diacétylé. — Ce dérivé se forme par acétylation pyridinique de l'ester. C'est un liquide huileux incolore. $É_{0,1}$ 158-160° $C_{15}H_{24}O_8$, calculé %, C 54,26; H 7,29; trouvé %, C 53,97; H 7,42; M calculé 332; trouvé par indice de saponification 332,5, 334).

Diamide. — On le prépare en faisant passer un courant d'ammoniac dans une solution alcoolique de l'ester; il précipite sous forme d'un solide blanc qui, recristallisé dans l'eau ou l'alcool dilué, fond à 257° ($C_7H_{14}O_4N_2$, calculé %, C 44,25; H 7,43; N 14,74; trouvé %, C 44,42; H 7,51; N 14,49).

Diacide. — Par saponification de l'ester $\alpha.\alpha'$-dihydroxypimélique à l'aide de soude alcoolique ou aqueuse à température ordinaire, et traitement consécutif habituel, on recueille finalement, par évaporation du solvant, un sirop incolore, indistillable et jusqu'à présent incristallisable, qui est vraisemblablement constitué par un mélange des stéréoisomères de l'acide $\alpha.\alpha'$-dihydroxypimélique.

Dans une publication ultérieure, nous exposerons les résultats de l'étude chimique à laquelle nous soumettons l'acide $\alpha.\alpha'$-dihydroxypimélique ainsi que nos recherches relatives, d'une part à l'obtention directe de cet acide par hydrogénation de *l'acide* dicétopimélique à l'état libre ou sous forme de sel de

sodium, d'autre part à l'extension de notre étude à quelques diacides γ-alcoyl-dicéto et dihydroxypiméliques.

(1) E. Blaise et H. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1907, p. 79-81.

(Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du dérivé organomagnésien du parabromovinylbenzène. Application à la préparation de l'acide paravinylbenzoïque.* Note (*) de M. **Joë Cazes**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le dérivé organomagnésien du parabromostyrène se forme bien en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant; l'action de l'anhydride carbonique sur ce composé fournit l'acide paravinylbenzoïque avec un bon rendement.

Quelet (1) a étudié la réactivité des dérivés éthyléniques parabromés du benzène, en solution dans l'éther, en présence de magnésium. Cette réactivité est variable suivant le radical insaturé substituant; en particulier, le dérivé organomagnésien du parabromostyrène n'a pu être obtenu.

Bryant, Bachman et coll. (2) plus récemment, en faisant réagir des quantités équimoléculaires de bromure d'éthyle et de parabromostyrène sur du magnésium, obtiennent l'acide paravinylbenzoïque avec un rendement de 15 %.

Nous avons tenté d'obtenir ce composé organomagnésien en opérant dans le tétrahydrofuranne; Normant et ses collaborateurs (3) préparent dans ce solvant les composés organomagnésiens des halogénures de vinyle et du chlorobenzène, corps qui possèdent pourtant un halogène peu réactif. Nous avons pu constater que le composé organomagnésien du parabromostyrène se forme sans difficulté dans les conditions usuelles. La décomposition du réactif de Grignard, ainsi formé, par l'anhydride carbonique, donne l'acide paravinylbenzoïque avec un rendement de 80 %.

Partie expérimentale. — Le parabromostyrène a été préparé à partir de la parabromoacétophénone par réduction à l'aide d'isopropylate d'aluminium et déshydratation du parabromophénylméthyl carbinol obtenu (ébullition de la solution benzénique sur anhydride phosphorique). Le magnésien du parabromostyrène se forme dans des conditions analogues à celles décrites par Normant pour le chlorobenzène. Dans un ballon tricol 3 g de magnésium en copeaux sont recouverts de quelques millilitres de tétrahydrofuranne, puis de quelques gouttes d'une solution de 20 g de parabromostyrène dans 150 ml de ce solvant. L'ensemble est amené à l'ébullition, la réaction démarre alors facilement, le reste de la solution du dérivé halogéné est additionné lentement pour conserver la température

voisine du point d'ébullition. Un léger reflux est ensuite maintenu pendant 1 h jusqu'à disparition quasi totale du magnésium. Après refroidissement, le réactif de Grignard est décomposé par addition d'anhydride carbonique solide ou gazeux; le produit de la réaction, formant une masse solide blanche, est dispersé dans 200 ml d'éther éthylique, puis hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique. La phase éthérée, lavée jusqu'à neutralité, séchée, est distillée au bain-marie. Nous avons ainsi obtenu 13 g d'acide paravinylbenzoïque. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange eau 80 %-alcool éthylique 20 %, afin d'éliminer la partie polymérisée. Après une série de cinq recristallisations successives, le point de fusion reste fixé à 136° C (bloc Kofler et bloc Maquenne). La littérature donne pour cet acide 140° C ([4]).

Analyse :

	Th.	Trouvé.	
Indice d'acide	378	377	–
Indice d'iode	172	160 ([6])	–
C %	72,97	72,79	72,71
H %	5,40	5,55	5,49

L'acide paravinylbenzoïque se présente sous forme de fins cristaux blancs qui fondent sans décomposition ni polymérisation notable. Ces cristaux sont solubles dans l'eau à l'ébullition mais peu solubles à froid; ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène.

L'étude des spectres infrarouges montre la présence de bandes caractéristiques :

de la double liaison vinylique : $-C=C-$, 6,15 μ; $-CH=CH_2$, 10,12-10,96 μ;

de l'acide carboxylique : $-C=O$, 5,92 μ; $-OH$, 3,78-3,96 μ;

des dérivés disubstitués en para : 5,30-5,65 μ.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, p. 86 et 255.

([2]) BRYANT, BACHMAN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1951, p. 1964.

([3]) NORMANT, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 728.

([4]) MARVEL et OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2250.

([5]) PETIT et LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 967.

([6]) D'autres auteurs ont déjà observé que l'indice d'iode des dérivés du styrène, déterminé selon la méthode de Wijs, a souvent une valeur inférieure à la valeur théorique ([5]).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la pyrolyse de la cellulose.* Note de M. **Charles Legrand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le comportement des celluloses native et mercerisée a été étudié depuis la température ambiante jusqu'à 280° C. Le diagramme de rayons X montre des changements qui, selon le type du réseau, affectent préférentiellement les plans réticulaires (**101**) ou (**002**).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'évolution du diagramme de diffraction de rayons X fourni par les celluloses native et mercerisée soumises à des élévations de température croissantes jusqu'à la destruction complète des échantillons qui a lieu vers 280° C.

Nous avons eu recours aux deux techniques suivantes :

a. La technique photographique comportant l'emploi d'une chambre à vide [1] où l'échantillon peut être chauffé pendant que le diagramme était effectué avec un rayonnement X strictement monochromatique et focalisé; dans le cas des fibres, les diagrammes permettent d'étudier séparément l'influence du traitement thermique sur les interférences équatoriales et méridiennes.

b. La technique d'enregistrement au goniomètre; un montage approprié permettait de chauffer l'échantillon dans une cupule d'aluminium et d'enregistrer le diagramme correspondant à une température donnée. On pouvait aussi s'adresser à des échantillons chauffés au préalable dans des conditions définies de durée et de température, soit dans l'air, soit dans le vide. Les échantillons étaient rendus isotropes par le découpage des fibres au microtome à main et sans enrobage en éléments de longueurs comprises entre 0,1 et 0,2 mm; la proportion des régions perturbées par la coupe était ainsi négligeable et les orientations préférentielles étaient évitées.

L'inconvénient de la superposition des interférences équatoriales et méridiennes est faible, car ces dernières sont peu intenses; en fait, les enregistrements sont représentatifs des interférences équatoriales.

La technique actuelle permet des conditions d'irradiation des échantillons et de réception du rayonnement diffracté parfaitement fidèles d'une expérience à l'autre. La quantité de matière qui contribue à la diffraction peut être gardée constante : on emploie des cupules d'aluminium de profondeur 2 mm où une masse donnée de substance présente toujours le même volume apparent; on peut donc, dans des conditions expérimentales définies, rapporter une intensité diffractée à une certaine masse d'échantillon et comparer ces intensités pour différents échantillons, ce que la technique photographique ne permet pas. L'intensité diffusée, dans les mêmes conditions, par la seule cupule d'aluminium fournit une

origine au-dessus de laquelle sont mesurées les aires correspondant à diverses fractions du diagramme.

L'estimation d'un rapport entre les zones dites « amorphes » ou « cristallines » de l'échantillon présente dans le cas de la cellulose un caractère très arbitraire, mais il est possible d'apprécier les variations relatives des aires caractéristiques des régions les mieux ou les plus mal organisées.

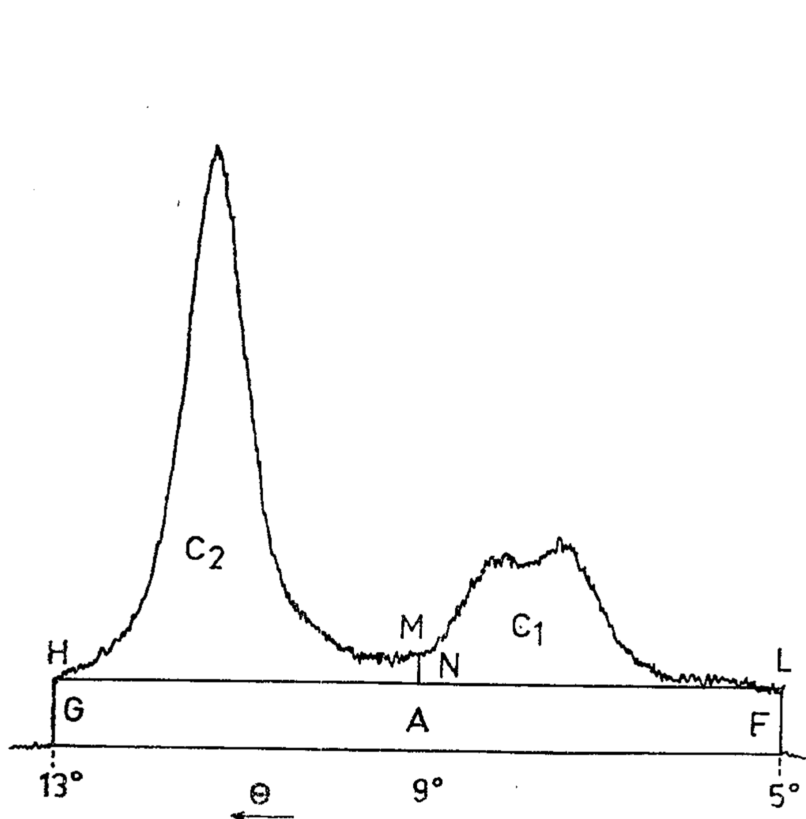


Fig. 1.

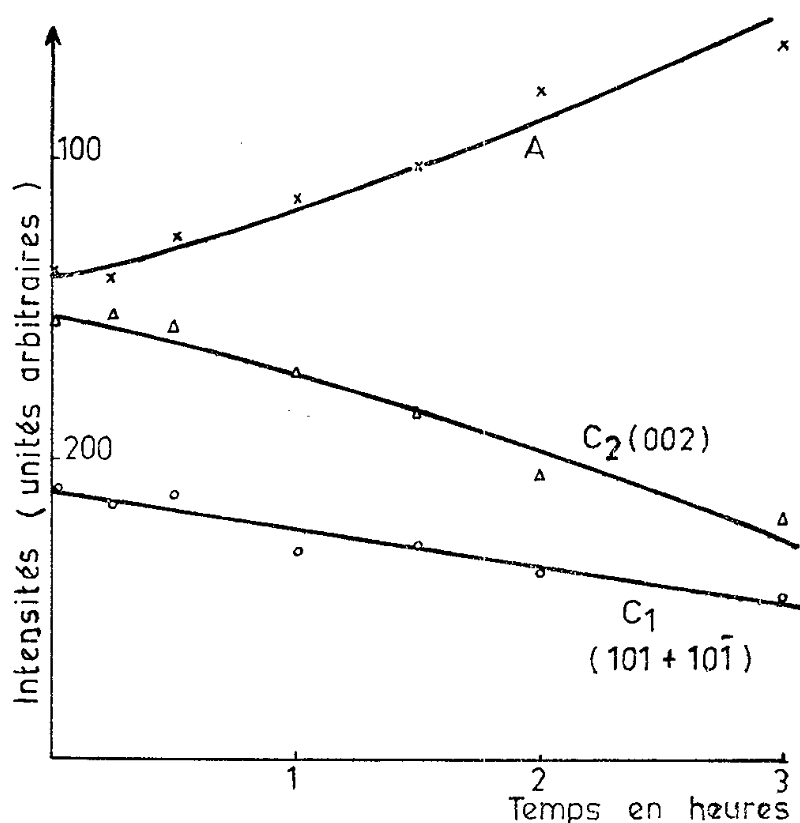


Fig. 2.

Comportement de la cellulose native. — Les diagrammes fournis par la ramie native portée à des températures croissantes depuis l'ambiante jusqu'à 300° C montrent :

1° Une nette variation de la position de l'interférence équatoriale (002); la distance réticulaire correspondante croît de 3,95 Å pour la température ordinaire à 4,09 Å pour 280° soit de 3,5 %; la largeur de cette raie n'est pas affectée par l'élévation de température; cette dilatation est presque totalement réversible lorsque l'échantillon revient à la température ordinaire : pour les plus hautes températures on constate une dilatation rémanente de 0,02 à 0,03 Å;

2° Les interférences (101) et (10$\bar{1}$) ne montrent aucune variation nette pour la position de leurs maxima; ces raies s'élargissent et après 200° les deux maxima sont difficilement discernables; cette modification est irréversible.

La durée du chauffage (dans une limite de 5 à 6 h) ne modifie pas ces phénomènes.

3° L'interférence méridienne (020) n'est pas modifiée par le chauffage; il faut atteindre la destruction de l'échantillon pour la voir disparaître rapidement;

4° Les enregistrements obtenus avec la ramie pulvérulente chauffée au four Chevenard, dans le vide à 250° C pendant des durées croissantes permettent d'étudier quantitativement les variations d'intensité.

La figure 1 montre le partage arbitraire du diagramme en trois zones. Leur somme est limitée par la base FG correspondant à la diffusion de l'aluminium par les droites verticales GH et FL d'abcisses $\theta = 5^\circ$ et 13° et le profil des taches; la surface A à peu près rectangulaire est relative aux zones les plus désorganisées, l'aire C_1 correspond aux interférences (101) et $(10\bar{1})$ et l'aire C_2 à l'interférence (002); le segment vertical MN d'abscisse 9° sépare C_1 et C_2. La figure 2 résume les résultats des mesures : on constate la décroissance des zones « cristallines » et l'augmentation des régions « amorphes »; il est remarquable que la somme des aires (C_1+C_2+A) reste constante, dans la limite des erreurs expérimentales, pendant toute la durée de chauffe. Le rapport C_2/C_1 diminue d'environ 15 % lorsque la durée de chauffe augmente. Dans le cas où les enregistrements sont effectués sur la cellulose en cours de chauffage, on trouve pour C_2/C_1, une fois les corrections de température opérées, une décroissance de l'ordre de 30 % lorsqu'on atteint 280° C.

Comportement de la cellulose mercerisée. — Dans le cas du réseau II, l'action thermique n'entraîne aucune variation de paramètre appréciable pour les interférences équatoriales; l'étude des interférences méridiennes montre une bonne résistance des enchaînements covalents comme dans le cas de la cellulose native. On constate aussi une diminution de l'intensité diffractée depuis les zones « cristallines » et une augmentation de celle qui provient des zones « amorphes ». La différence de comportement avec le réseau I, réside dans l'extinction rapide de l'interférence (101) avec l'élévation de température; l'étude du rapport C_2/C_1 où C_1 correspond à l'aire de la tache (101) et C_2 à l'aire des taches $(10\bar{1})+(002)$ montre une diminution considérable de ce rapport qui passe de 5 environ à des valeurs inférieures à 2 lorsque la température atteint 250° C. Les interférences $(10\bar{1})$ et (002) demeurent assez nettes et bien séparées.

Conclusion. — Cet effondrement de l'interférence (101), relative au réseau II, obtenu par l'action thermique est en bon accord avec ce que nous savons de la sensibilité de cette réflexion à diverses actions physicochimiques. Ainsi, pour l'action de l'eau [2] dans le cas du réseau I, l'interférence 002 manifeste une variation d'intensité et par action thermique, une variation de position.

Dans le cas du réseau II, la distance réticulaire (101) varie par l'effet de l'introduction de l'eau entre les chaînes, et d'autre part, son intensité diminue rapidement avec l'élévation de température.

Les modifications de structures obtenues par ces divers moyens montrent

une certaine ressemblance qui est en relation avec l'aptitude des liaisons à évoluer; leur connaissance peut aider à la compréhension de la structure de ces formes polymorphes de la cellulose.

(1) C. LEGRAND, *Koll. Z.*, **140**, 1955, p. 112-120.

(2) C. LEGRAND, *Thèse*, Paris, 1952; G. CHAMPETIER et C. LEGRAND, *J. Polym. Sc.*, **10**, 1953, p. 223.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un gisement d'œufs de Dinosauriens dans le Crétacé supérieur du bassin de Tremp (Province de Lérida, Espagne).* Note de (*) M. **ALBERT F. DE LAPPARENT**, présentée par M. Charles Jacob.

Le bassin de Tremp (Lérida), déjà célèbre par des découvertes paléontologiques variées, vient de livrer ces objets rares que sont des œufs de Dinosauriens.

Ce vaste bassin synclinal, situé au versant sud des Pyrénées catalanes, présente un large développement d'une série continentale rapportée au « Garumnien », reposant sur un ensemble marin d'âge Crétacé supérieur (1). Sur la bordure nord, on a signalé antérieurement (2) la présence d'ossements de Dinosauriens dans les premières couches continentales, en une douzaine de points. Or c'est dans ces mêmes couches que nous avons découvert en septembre 1958, en compagnie de C. Bézier et N. Glachant qui lèvent une carte détaillée de ce secteur, un assez riche gisement d'œufs de Dinosauriens. Il se trouve dans une roche rouge, calcaire gréseux ou grès à ciment calcaire suivant les points, située à 1 500 m, au Nord du village de Bastus, commune d'Orcau.

Notre attention fut d'abord attirée, dans le Barranco de Bastus, par une multitude de petits fragments de calcite de 5 à 10 mm, dispersés dans la roche rouge. Des recherches attentives nous ont bientôt montré de plus gros fragments avec la courbure de la coquille; à la loupe, on voit parfaitement les prismes de calcite et les papilles de la face externe. Au microscope, on observe la structure des prismes et les canaux aérifères.

Un peu plus loin, sur la rive gauche du Barranco de la Costa grande, où le grès rouge forme une grande dalle à pendage sud de 45°, nous découvrions des œufs entiers, souvent groupés par quatre ou cinq. Leur taille va de 15 à 20 cm de diamètre. Ils sont de forme arrondie, légèrement ovale, et rappellent beaucoup les œufs de Dinosauriens du bassin d'Aix-en-Provence attribués à des Sauropodes (3). A Bastus, la coquille est fine, épaisse seulement de 1 mm, rarement un peu plus. Les débris de coquilles sont là par milliers; les œufs entiers, plusieurs dizaines. La gangue est très dure et les œufs ne peuvent pas en être isolés facilement; ils se présentent dans la roche en section ou en relief.

Le grès rouge a livré au même endroit d'autres fossiles intéressants. D'une part, des morceaux d'os de Dinosauriens, que W. Kühne avait déjà reconnus à cette place en 1955 ([4]); ils se présentent de façon très fragmentaire et nous n'avons pu extraire qu'un arc neural de vertèbre, long de 14 cm. D'autre part, des Mollusques du Rognacien, en particulier une vingtaine d'exemplaires de *Lychnus repelini* Vidal, grosse coquille de 6,5 à 8,5 cm de diamètre, caractérisée « par sa base presque plate et une suture qui descend, du sommet de la coquille à la base, en ligne presque droite »; puis *Cyclophorus heliciformis* Math., *Bauxia bulimoides* Math., *Bauxia disjuncta* Math., *Paludina dieulafaiti* Roule; enfin de nombreux boudins de grès rouge, d'un diamètre de 2 cm, rappelant beaucoup ceux qui abondent dans les grès rouges rognaciens du bassin d'Aix-en-Provence (genre *Ophiomorpha*) et qu'on interprète comme des remplissages de terriers de Crustacés (détermination J. Lessertisseur).

D'après la faune de Mollusques qui les accompagne, les œufs de Dinosauriens de Bastus doivent donc être d'âge danien et se situent à la base de cet étage. Le grès rouge qui les contient est d'ailleurs lenticulaire; à l'Est comme à l'Ouest, il passe latéralement à d'autres faciès : marnes bariolées, calcaires à pisolites, couches ligniteuses, grès variés.

Conclusion. — Les gisements d'œufs de Dinosauriens sont rares dans le monde. Sur neuf localités connues jusqu'ici, on n'en peut citer que deux ou trois qui soient vraiment riches : le bassin d'Aix-en-Provence, la Mongolie et peut-être le Shantung en Chine. Le gisement de Bastus, dans le bassin de Tremp en Espagne, est le dixième par ordre de découverte, mais il se place sans doute au troisième rang par son abondance.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) *Carte géologique d'Espagne au* 1/50 000e, feuille n° 290, Isona, 1953.

(2) A. F. de Lapparent et E. Aguirre, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 14, 1956, p. 261.

(3) A. F. de Lapparent, *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 56, 1947, p. 25; A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 546; R. Dughi et F. Sirugue, *ibid.*, p. 707 et 907.

(4) A. F. de Lapparent et E. Aguirre, *Estudios geologicos*, nos 31-32, Madrid, 1956, p. 382.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Conglomérats à galets cannelés et striés par impression au cours d'une déformation intime de la roche.* Note de M. **Charles Gottis**, présentée par M. Paul Fallot.

Deux formations conglomératiques plissées du Haut-Rhin, l'une éocène, l'autre stampienne, ont des galets striés ou cannelés. Le substratum calcaire de l'une d'elles porte des traces identiques. Dans les deux cas, stries et cannelures sont le résultat de la combinaison du phénomène de l'impression et du déplacement des éléments du conglomérat.

Le conglomérat éocène de l'ancienne mine de fer de Roppe (près de Belfort) est constitué de galets calcaires noyés dans une pâte argileuse très riche en pisolithes ferrugineuses (Bohnerz). Il repose sur des calcaires jurassiques. L'ensemble, fortement plissé, est légèrement déversé. Les pisolithes sont fréquemment enfoncées dans les galets. Daubrée a cité ces incrustations ([1]) et Kœchlin Schlumberger en a donné la description suivante ([2]) : « Des grains de minerai se trouvent incrustés, à moitié à peu près de leur diamètre, à la surface des galets calcaires. La surface de nombreux galets est criblée de nombreux petits creux hémisphériques ayant renfermé ou renfermant encore des grains de minerai. Souvent, ces creux sont allongés et représentent alors des cannelures qui, sur une certaine étendue de la surface des galets, sont parallèles. Ces grains incrustés, les creux et les cannelures qu'ils ont occasionnés, existent indifféremment sur les plus grandes surfaces des galets et sur les parties arrondies de leurs angles ». En fait, cette dernière observation est inexacte car les creux ou simples impressions sont localisés sur deux faces ou extrémités opposées des blocs. Une de ces extrémités montre des creux très profonds où les « Bohnerz » sont enfoncés souvent presque complètement. L'autre ne montre généralement que des traces assez faibles. A ces extrémités, les creux existent seuls. Sur toutes les autres faces, ils sont rares ou inexistants et sont remplacés par des cannelures. Les « Bohnerz » conservés sur ces autres faces se présentent à l'extrémité des cannelures la plus profonde et la plus éloignée de la région où les simples impressions sont les plus marquées. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante :

Au cours des déformations qui ont affecté le conglomérat, des conditions favorables à l'impression des galets calcaires par les pisolithes ferrugineuses se sont produites. Au même moment, les galets ont bougé par rapport à leur gangue (ou leur gangue par rapport à eux). Pendant ce déplacement, les « Bohnerz » ont pénétré par impression dans la face avant du galet. A l'arrière, les pressions devaient être moins fortes et les creux sont moins profonds. Sur les autres côtés, les pisolithes ont été sollicitées tangentiellement vers l'arrière et les impressions se sont transformées en cannelures. La longueur des cannelures dépend, soit de l'ampleur du déplacement, soit de la profondeur de l'impression, un moment arrivant où la pisolithe, très enfoncée, échappait à l'influence de la gangue. Les cannelures d'une face sont en général parallèles, mais on a observé des cas où elles dévient et se croisent, le galet ayant dû tourner sur lui-même.

A côté des cannelures provoquées par l'impression et le déplacement des « Bohnerz », existent des stries dues aux autres corps contenus dans la gangue : débris calcaires, grains de sable, autres galets recouverts ou non de « Bohnerz » et de grains de sable.

Le mur jurassique du conglomérat présente des traces semblables,

la base de la série détritique ayant dû bouger par rapport à son substratum. Kœchlin Schlumberger a pu observer le contact, chose impossible aujourd'hui. Voici ce qu'il en dit (2) : « On y voit incrustés des grains de minerai souvent de l'épaisseur de leur diamètre qui va jusqu'à 10 mm et plus. A la suite de ces grains incrustés on remarque également des sulcatures parallèles comme sur les galets. Chaque sulcature semble correspondre par sa largeur et par sa profondeur à un de ces grains ».

Les conclusions que permet l'observation d'un matériel aussi remarquable que celui de Roppe, à savoir que des stries et des cannelures peuvent se produire lorsqu'un phénomène d'impression se réalise dans un milieu dont les éléments sont mobiles, m'ont incité à examiner d'autres conglomérats tectonisés. A Oltingue j'ai pu effectuer des observations identiques sur le conglomérat plissé d'âge stampien qui recouvre l'extrémité Est du « Hinter dem Berge » (Est de Ferrette). Là, le conglomérat est constitué de galets calcaires dans une gangue argilo-sableuse. Le phénomène est moins spectaculaire, les grains de sable étant considérablement moins volumineux et surtout moins réguliers que les « Bohnerz ». Le mécanisme est le même et les grains de sable qui ont pénétré dans les galets par impression, les ont également rayés. Comme à Roppe, les galets voisins ont participé à la création de cannelures assez importantes.

Il est probable qu'il ne s'agit pas là de cas exceptionnels et qu'il doit exister de nombreuses formations dont les éléments striés, rayés ou cannelés n'ont pas d'autre origine; cela quelle que soit la cause du mouvement contemporain de l'impression.

(1) M. Daubrée, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 5, 1848, p. 171.
(2) Koechlin Schlumberger, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 13, 1856, p. 729.

GÉOLOGIE. — *Répartition et origine des sulfates du Trias rencontré par les sondages profonds du bassin de Paris.* Note de MM. **Jean Ricour, Jacques Bourcart** et **Paul Lévêque**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De l'étude du Trias rencontré par les forages profonds du bassin de Paris, les auteurs tirent de nouveaux arguments en faveur de l'hypothèse selon laquelle les niveaux salifères du Trias ne représenteraient pas des produits d'évaporation en climat désertique, mais proviendraient de la concentration de l'eau de mer incluse à l'origine dans des vases.

En 1952, lors du Congrès d'Alger (1), nous avons émis l'hypothèse que les niveaux salifères du Trias ne représentaient pas des produits d'évaporation dans d'immenses cuvettes désertiques. Chlorures et sulfates proviendraient de l'eau de mer incluse à l'origine dans les mailles polyédriques

des vases. Cette hypothèse se fondait sur des explorations par réflexion d'explosions, faites par Weibull [2] dans le centre de la mer Tyrrhénienne, où 2 000 m de vases, avec toute leur eau, se sont accumulés. Les mesures plus récentes effectuées par Maurice Ewing [3] et ses collaborateurs ont confirmé ces valeurs.

Les sels que contient cette vase peuvent migrer à l'intérieur du sédiment par « consolidation » des matériaux, c'est-à-dire par expulsion d'eau sous le poids des sédiments accumulés qui provoquent des gradients de charge répartis sur toute l'épaisseur de la vase. La perméabilité différentielle des sédiments provoque des anomalies dans la vitesse de consolidation, donc dans la répartition des pressions à l'intérieur de la masse de sédiments. Par ailleurs, l'influence du flux de chaleur dans les couches inférieures crée des conditions spéciales à la mise en solution et à la cristallisation du gypse et de l'anhydrite. Ces deux gradients de pression et de température placent le milieu dans les conditions d'application des études de Van T'Hoff, reprises par Toriumi et Hara, dans le cas des eaux de mer plus ou moins concentrées.

Par la suite, lors de l'émersion des sédiments, l'expulsion d'eau s'effectue dans de meilleures conditions de drainage et les matériaux qui en résultent sont alors soumis à l'influence des eaux d'infiltration.

Si l'on ajoute l'influence certaine des différents ions en solution dans l'eau de mer, on voit que l'hypothèse émise en 1952 repose sur des bases plausibles.

Ainsi pourraient s'expliquer les nappes très salées sous les vases de la Grande Brière, du Rharb marocain, des Flandres et des Pays-Bas.

Dans le cas du Bassin de Paris, l'étude des forages profonds, échelonnés entre la Lorraine et le centre du Bassin, a permis de faire des observations qui confirment et complètent cette hypothèse.

Les sulfates *ne sont pas concentrés sur le pourtour* du domaine marin, comme ce serait le cas s'il s'agissait d'évaporites, mais accompagnent le plus souvent des dolomies fines (anciens calcaires ayant fixé le magnésium des eaux de mer incluses) sans fossiles, et des argiles dépourvues de tout élément plastique. L'anhydrite, abondante au centre de la cuvette, disparaît vers la périphérie, en même temps que les éléments grossiers apparaissent.

D'autre part, en profondeur, l'anhydrite existe à *tous les niveaux du Trias*, alors qu'en affleurement l'anhydrite ou le gypse [4] sont localisés dans trois horizons bien définis : *Keuper supérieur*, *Keuper inférieur* et *Muschelkalk moyen*. Toutefois, elle ne forme de masses importantes, en profondeur, que dans les couches où le gypse est connu en surface. Dans les autres niveaux, elle se présente sous forme de nodules irréguliers à contours diffus, comme dans la « Dolomie moellon » ou le « Grès à roseaux » du

Keuper moyen, ainsi que dans les dolomies et calcaires du Muschelkalk supérieur. Au sondage d'Audun-le-Roman, un banc est même formé d'*oolithes* dolomitiques, noyées dans un ciment d'anhydrite. D'autre part, ce minéral constitue souvent le ciment de niveaux gréseux, comme le « Grès à roseaux » du Keuper, ou le « Grès à Voltzia » et le « Grès vosgien » du Trias inférieur. Au sondage de Dontrien, l'anhydrite forme le ciment d'un épais poudingue de base, mais qui appartient probablement au Permien.

Toute idée de migration secondaire de cette anhydrite doit être exclus, en raison même de la forme des nodules d'anhydrite, dont les contours sont capricieux et diffus. Nous faisons, bien entendu, abstraction des filonnets secondaires, reconnaissables par leur continuité et leur structure fibreuse.

C'est probablement à ces sulfates inclus qu'il faut attribuer la teneur élevée en SO_4 de l'eau de certains forages, qui captent la nappe des « Grès vosgiens » dans des régions éloignées des affleurements ([5]).

Pourquoi l'anhydrite ne se retrouve-t-elle, en surface, que dans certains niveaux privilégiés ? Tout d'abord, l'anhydrite n'existe, en affleurement, que dans des niveaux où elle est préservée par des couches imperméables, telles que les argiles du Keuper ou du Muschelkalk moyen. Dans les niveaux calcaires ou gréseux, qui sont facilement parcourus par les eaux, elle a été dissoute. Dans les calcaires et les dolomies, il semble bien qu'elle soit secondairement remplacée par des amas cristallins de calcite ou de dolomie dépourvus d'impuretés, ce qui explique que ces accidents carbonatés sont observés uniquement en surface.

Il semble qu'il ne soit possible d'expliquer la formation de *nodules* d'anhydrite, dans les sédiments, qu'en admettant que le sulfate a été inclus avant la consolidation des vases.

La présence de sulfates et de chlorures inclus, à l'origine, dans tous les sédiments marins, se confirme chaque jour ([6]). Ces sels sont beaucoup plus abondants lorsqu'il s'agit d'anciennes vases. Si ce fait a échappé longtemps à la perspicacité de géologues, c'est surtout parce qu'ils n'ont eu que rarement l'occasion (en dehors des sondages de recherche de pétrole) de pousser leurs investigations au-delà de la « zone dynamique » des nappes aquifères, zone dans laquelle l'eau, en perpétuel mouvement, a dissous tous les matériaux solubles. Ce fait explique la présence d'eau douce (et l'absence de pétrole) dans cette zone. C'est pour cette raison que les gisements de pétrole sont liés à des nappes d'eau salée. Or, l'avancement de nos connaissances nous apporte chaque jour des preuves nouvelles de la charge importante, en matières minérales, des eaux qui ont subi un cheminement souterrain profond. C'est ainsi que, dans un forage exécuté à Amiens ([7]), six nappes superposées ont été rencontrées entre 15 m (Sénonien et Turonien) et 500 m (Bathonien). Leur charge en matière

minérale croît, avec la profondeur, de 406 mg/l à 15 m, à 20 633 mg/l à 500 m. L'eau de ces nappes est d'autant plus chargée que le point où est situé le forage est plus éloigné de l'affleurement du niveau parcouru par les eaux. Nous croyons que l'explication la plus plausible est de considérer que l'eau qui circule dans les couches profondes se mélange progressivement avec des eaux marines fossiles, ou dissout des gîtes salifères qui représentent le résidu d'eaux connées.

La présence, en profondeur, d'anhydrite dans des terrains autres que le Permien et le Trias est loin d'être une exception. Certains étages, comme le Trias, se sont montrés particulièrement aptes à « piéger » la charge salée des eaux marines. Nous croyons qu'il faut rechercher la cause de ce phénomène dans les conditions de sédimentation et, notamment, dans la teneur en eau incluse des dépôts sédimentaires originaux, la vitesse de sédimentation et la lenteur de la diagénèse.

Si les niveaux marins contiennent normalement des sels en profondeur, ceux-ci peuvent jouer un rôle lorsque ces sédiments sont transformés par le métamorphisme.

(1) J. Bourcart et J. Ricour, *Congrès Géol. Internat. XIXe session*, Section XIII, fasc. XIII, 1952, p. 35-58.

(2) Weibull, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, IV. *Bottom investig.*, n° 1, 1946.

(3) M. Ewing et F. Press, *J. Marine Research*, 14, 1955, p. 417.

(5) L. Guillaume et G. Minoux, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 515-523,

(6) H. Schoeller, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 11, fasc. 3-4-6 et 7/8, 1956; J. Delecourt, *Bull. Soc. Belge Géol., Paléont. et hydrol.*, 66, fasc. 2, 1957, p. 254.

(7) P. Pruvost et E. Leroux, *Soc. Géol. du Nord*, 60, 1935, p. 70.

(4) Le développement des exploitations de gypse du Trias, tant en Lorraine que dans le Jura ou les Alpes, montre clairement que ce minéral n'est, dans ces terrains, que le produit de l'hydratation de l'anhydrite dans la zone superficielle. Dans les conditions thermodynamiques profondes, le gypse est d'ailleurs instable et se transforme en anhydrite. *Voir* P. Laffite, *Ann. Ponts et Chaussées*, n° 6, 1952, p. 709-716.

GÉOLOGIE. — *Caractère subsident de certains « tabuleiros » de la côte orientale du Brésil.* Note de MM. **André Meunier** et **Pierre Taltasse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La côte orientale du Brésil est bordée, sur plus de 1800 km de longueur, de Natal à l'État de Espírito Santo, et sur une largeur variant de 5 à 40 km, par des plateaux sédimentaires, d'origine continentale, plongeant très faiblement vers la mer.

Ces plateaux, encore appelés « tabuleiros », ont été, faute d'arguments paléontologiques précis, attribués au Mio-Pliocène. Constitués d'éléments détritiques : sables, cailloutis, galets, marnes, ils recouvrent indistinc-

tement le Cristallin et le Cristallophyllien du Bouclier brésilien, ainsi que les terrains sédimentaires marins.

Au Nord de João Pessoa, capitale de l'État de Paraíba, les « tabuleiros » de Monte Alegre et de Rio Tinto, situés de part et d'autre du Rio Mamanguape, offrent, du point de vue de leurs conditions de sédimentation, un ensemble de caractères mettant en évidence un phénomène de subsidence.

Le « tabuleiro » de Monte Alegre, sur la rive droite du Rio Mamanguape, est constitué par trois niveaux sensiblement constants en extension et en puissance, qui sont, de la base au sommet : marnes rouges (30 m), galets de quartz (5 m), grès et sables marneux (40 m). Son altitude maximum, à l'Ouest, où l'on ne connaît que sa limite d'érosion, est voisine de 100 m. Il plonge régulièrement, avec une pente de l'ordre de 3 °/₀₀, vers la mer où il se termine en falaise. Celle-ci, qui culmine, au Sud, à 20 m, est coupée de failles perpendiculaires à la côte, qui abaissent progressivement du Sud vers le Nord et jusqu'à la cote zéro, la bordure littorale du « tabuleiro ».

Le « tabuleiro » de Rio Tinto, rive gauche du Mamanguape, dont la limite d'érosion occidentale est également à la cote 100, présente une lithologie plus complexe. Celle-ci est caractérisée par une répétition des faciès marneux, caillouteux, sableux et par une augmentation progressive et continue de la puissance de ceux-ci, de l'intérieur vers la mer.

En particulier, les niveaux supérieurs, à dominante argilo-sableuse, dont la puissance, à la bordure occidentale du « tabuleiro » est 10 m, atteignent 150 m, 15 km plus à l'Est. Il en est de même pour les marnes rouges inférieures qui s'épaississent rapidement vers la côte et dans lesquelles se développent progressivement des épisodes sableux.

Enfin, le substratum cristallophyllien, dont la pente vers la mer est faible sous le « tabuleiro » de Monte Alegre, s'abaisse brusquement par failles sous celui de Rio Tinto, en même temps que la cote de ce plateau croît régulièrement pour atteindre 200 m.

La lithologie et les variations de puissance des couches semblent impliquer un phénomène de subsidence d'amplitude très différente dans ces deux « tabuleiros ».

Les modalités de cette subsidence nous paraissent aisément explicables par l'hypothèse d'une flexure continentale qui, sur la marge littorale d'un vieux socle arasé, aurait permis son exhaussement et son rajeunissement. Cet exhaussement, en outre, rendrait compte de l'immaturité géomorphologique de ces deux « tabuleiros ».

Les différences d'altitude moyenne et de lithologie qu'on observe entre ces deux unités, ne seraient, dans cette hypothèse, que le résultat de différences d'adaptation du socle, aux « sollicitations tectoniques » commandées par la flexure.

Les failles qui compartimentent le « tabuleiro » de Monte Alegre, comme celles qui, parallèles à la côte, provoquent l'affaissement du socle sous le « tabuleiro » de Rio Tinto, seraient l'écho des structures internes qui ont permis cette subsidence.

SÉISMOLOGIE APPLIQUÉE. — *Calcul des sismogrammes synthétiques avec des réflexions multiples*. Note de MM. **Vladimir Baranov** et **Géza Kunetz**, présentée par M. Charles Maurain.

Méthode de construction de sismogrammes théoriques dans le cas d'une stratification horizontale du sous-sol à partir d'une loi de vitesse de propagation donnée expérimentalement.

L'interprétation des sismogrammes obtenus expérimentalement à partir d'explosions artificielles et destinés à déterminer la profondeur et le pendage des terrains rencontre une difficulté due au fait que les couches successives donnent lieu à des réflexions multiples. Il est souvent malaisé de découvrir ces multiples et de les distinguer des réflexions simples. Il est d'autant plus difficile de définir sans ambiguïté le chemin suivi par l'ébranlement avant d'atteindre la surface du sol.

L'interprétation devient plus facile lorsqu'on possède en un point de la région étudiée un « carottage continu de vitesse » (CCV), c'est-à-dire la courbe donnant la vitesse V des ondes sismiques les plus rapides en fonction de la profondeur z. En connaissant CCV il est possible de construire un sismogramme théorique, dit film synthétique (FS). La comparaison du film réel (FR) avec FS permet de caractériser chaque réflexion et de définir le trajet de l'ébranlement.

La méthode couramment employée consiste à calculer un FS artificiel non affecté de multiples et de rejeter toutes les réflexions présentes sur FR, mais absentes sur FS. De cette manière on peut espérer éliminer les multiples, mais il reste impossible de les caractériser avec précision.

Dans cette Note, nous proposons une méthode permettant le calcul des FS complets affectés de tous les multiples et, par conséquent, se rapprochant davantage des FR. La comparaison de deux fonctions de nature différente CCV et FR se trouve remplacée par une comparaison plus immédiate de deux courbes FR et FS qui sont de même nature.

En réflexion sismique, les ondes à considérer étant sensiblement planes et horizontales, on est d'accord que le phénomène de propagation peut être décrit par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho V^2 \frac{\partial u}{\partial z}\right) = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

[u, déplacement; $V(z)$, vitesse; ρ, densité].

Comme il s'agit essentiellement d'un régime transitoire, il est commode de remplacer $u(t, z)$ par sa transformée de Laplace-Carson $U(p, z) \subset u(t, z)$ dont l'expression est

$$U = A \exp\left(-\frac{pz}{V}\right) + B \exp\left(+\frac{pz}{V}\right),$$

A et B étant deux constantes. Cette expression est valable dans la tranche de terrain homogène de ρ, $V = \text{Cte}$. Si dans la tranche voisine, la vitesse de propagation est V', on aura pour cette tranche,

$$U = C \exp\left(-\frac{pz}{V'}\right) + D \exp\left(+\frac{pz}{V'}\right).$$

En un point de l'interface, les deux expressions sont valables, car u est continu (première condition aux limites). En outre, nous devons assurer la continuité de la tension $\rho V^2(\partial u/\partial z)$, ce qui nous fournit une seconde condition aux limites

$$\rho V\left[A \exp\left(-\frac{pz}{V}\right) - B \exp\left(+\frac{pz}{V}\right)\right] = \rho' V'\left[C \exp\left(-\frac{pz}{V'}\right) - D \exp\left(+\frac{pz}{V'}\right)\right].$$

Sans doute, est-il possible de calculer les constantes A, B, ..., de proche en proche, mais il est plus simple de les éliminer. Considérons trois points, M, P et N, de cote respectivement $z - V\tau$, z et $z + V'\tau$. Nous aurons une expression pour U(M), deux pour U(P), une pour U(N) et, enfin, une condition à l'interface au point P.

De ces cinq équations les constantes peuvent être éliminées. Le résultat de l'élimination est

$$(1 + k)\,U(M) + (1 - k)\,U(N) = (e^{-p\tau} + e^{+p\tau})\,U(P),$$

où

$$k = \frac{\rho V - \rho V'}{\rho V + \rho' V'}$$

est le coefficient de réflexion. En passant aux originaux on trouve

$$(1 + k)\,u(t, z - V\tau) + (1 - k)\,u(t, z + V'\tau)$$
$$= u(t - \tau, z) + u(t + \tau, z).$$

En utilisant cette relation récurrente le calcul part de la courbe

$$T = \int_0^z \frac{d\zeta}{V\zeta} \text{ — temps total}$$

qui partage le plan Ozt en deux domaines : 1° domaine contigu à l'axe Oz où u est identiquement nul et 2° le reste du plan où $u(t, 0) = s(t)$ — le « signal » — est donné dans un petit intervalle au voisinage de l'origine. Le calcul numérique se fait aux points d'intersection de deux familles de droites : 1° droites équidistantes (d'espacement τ) parallèles à Oz et 2° droites paral-

lèles à Ot et passant par les points d'intersection de la courbe T avec les droites de la première famille. Après avoir passé par les points (z, t) du second domaine on termine par le calcul de la fonction $u(t, 0)$ en dehors de l'intervalle où le signal s est donné. La fonction $u(t, 0)$ est le FS cherché.

On admet que chaque droite de la seconde famille correspond à une discontinuité de $V(z)$ caractérisée par une valeur du coefficient de réflexion $k(z)$ connu en même temps que CCV.

BOTANIQUE TROPICALE. — *Recherches sur les Meliaceæ : Sur un genre endémique à Madagascar, l'*Astrotrichilia *(Harms) J. F. Ler. (14 espèces).* Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

Il est assez surprenant que l'*Astrotrichilia*, genre que je me propose de définir dans la présente Note, ait jusqu'à présent échappé à la sagacité des taxonomistes. En effet, comptant au moins 14 espèces de petits ou grands arbres, il occupe à Madagascar une aire immense, à l'Est et à l'Ouest, les milieux les plus divers, le « bush » xérophile comme la forêt dense, depuis la plaine littorale ou les basses vallées jusqu'aux forêts montagnardes, à 800, 1500 ou même 2 000 m d'altitude. Dès 1837, Richard avait récolté des spécimens (avec fleurs et jeunes fruits) de l'une de ces espèces, un arbrisseau de la colline dite de « Windsor Castle », au bord de la baie de Diégo-Suarez; elle ne devait d'ailleurs éveiller aucun intérêt scientifique. C'est une autre espèce qu'en 1883 Radlkofer décrit, sous le nom de *Trichilia asterotricha*, d'après les échantillons, malheureusement sans fruits, de la collection Pervillé (1841). Espèce à laquelle s'ajoute, en 1893, le *Trichilia emarginata* Scott Elliot, en termes légitimes *T. Elliotii* Harms (1896) absolument distinct du *T. emarginata* C. DC. (1878), lequel est un véritable *Trichilia*. Depuis 1893 aucune autre espèce de ce groupe n'a été signalée, si l'on met à part le *Trichilia peltostylis* de Baillon (Grandidier, *Hist. des Plantes de Mad.*, pl. 255, 1894) qu'il faut sans hésitation ranger dans la synonymie du *T. asterotricha*. Les récoltes se sont cependant poursuivies qui marquaient l'introduction d'espèces nouvelles en collection : Perrier (1911); Thouvenot (1919, spécimens d'herbier et bois étudiés par Lecomte, en 1922, sous le nom erroné de *T. peltostylis*); Humbert (1928). Mais c'est à l'effort considérable déployé récemment (1950-1955) par le Service des Eaux et Forêts de la Grande Ile qu'on doit la richesse de la collection qui m'a livré les types de huit autres espèces. Au moment où j'ai commencé l'étude de ces plantes, deux conceptions s'affrontaient. D'une part, celle du monographe de la famille, Harms (1896, 1940), qui confirme l'attribution générique généralement donnée et crée, pour recevoir

les trois espèces décrites, à l'intérieur du genre *Trichilia*, les sections *Astrotrichilia* (*T. asterotricha*, *T. Elliotii*) et *Peltotrichilia* (*T. peltostylis*). D'autre part, celle du forestier R. Capuron pour qui le *T. peltostylis* est un *Ekebergia* (*Clé provisoire des Méliacées malgaches*, 1957). C'est à un tout autre résultat que l'analyse approfondie de plus de 120 spécimens m'a conduit. Je suis en effet parvenu à dégager l'individualité, jusqu'alors insoupçonnée, du beau genre *Astrotrichilia* dont voici le statut et la description : *Astrotrichilia* (Harms) J. F. Ler. (= *Trichilia* Radl., *Trichilia* Scott Elliot, *Trichilia* Baillon, *Trichilia* Lecomte, *Trichilia* sect. *Astrotrichilia* Harms, *Trichilia* sect. *Peltotrichilia* Harms, *Ekebergia* Capuron) : fl. 5-mères; calice cupuliforme 5-denté ou 5-lobé à lobes imbriqués (dans l'æstivation); pétales 5, imbriqués; couronne staminale à 10 E, entière ou subentière; disque adhérant à la couronne, presque infrastaminal, charnu ou, parfois, peu distinct; pistil à 2-5 carpelles concrescents; ovaire composé à 2-5 loges partiellement ou presque entièrement ouvertes, 2-ovulées, à ovules horizontaux, superposés; stigmate disciforme-pelté, 2-5 lobé vers l'intérieur, à lobes présentant une incision commissurale ± marquée; fruit drupacé ± globuleux à 1-2 loges fertiles; méso-endocarpe osseux, épais, dur, à déhiscence loculicide; épicarpe charnu, mince, indéhiscent; graines 1-2 par fruit, 1 seule par loge, à albumen charnu, à hile souvent large, subventral et à micropyle dorsal ou subapical et à micropyle subinfère, comprimée radialement; embryon antitrope, horizontal (radicule dorsale) ou subérigé (radicule infère), à tégument externe épais, bourré de concrétions oléo-gommeuses blanches, à cotylédons collatéraux, verts, subfoliacés, à radicule courte, exserte mais un peu rétractée. Folioles souvent nombreuses. Arbres généralement à feuilles persistantes et caractérisés par un indument de type stellé (type : *Trichilia asterotricha*, Pervillé n° 565, Ambongo, 1841).

Cette diagnose montre à l'évidence la réalité objective du genre et sa profonde différenciation par rapport au *Trichilia* [1] et à l'*Ekebergia*, genres parfaitement caractérisés, le premier par son fruit capsulaire à déhiscence loculicide, à valves se réfléchissant vers l'extérieur, ses graines arillées, exalbuminées, à cotylédons charnus, à radicule incluse, le second par son disque en anneau, son stigmate pyramidal, son ovule ± anatrope, sa graine à peine albuminée, son fruit drupacé à endocarpe non déhiscent dorsalement, son embryon à cotylédons charnus, à radicule exserte et supère.

En fait, la singularité morphologique de l'*Astrotrichilia* est telle qu'elle pose un problème complexe de classification à l'intérieur de la sous-famille des *Melioideæ*. Est-ce une *Trichilieæ* ? Non, sans doute, si l'on s'en tient rigoureusement aux travaux des auteurs. Les caractères de la graine établissent un pont entre cette tribu d'une part, les *Melieæ-Turraeeæ* d'autre part;

pont encore renforcé par le fait que le caractère *polyspermie* des fruits, considéré comme fondamental chez les *Turraeeæ* (C. de Candolle, Harms) n'a pas, je le montrerai prochainement, une signification aussi générale qu'on le pensait. Finalement, étant donnée la classification actuelle de la famille, j'incline cependant à laisser l'*Astrotrichilia* dans la tribu des *Trichilieæ* avec les *Owenia* d'Australie qu'il évoque quelque peu par la dureté du fruit, la position « antitrope » de l'embryon, la forte odeur alliacée de certaines parties, et d'autres caractères.

(¹) La structure du bois, d'après l'étude que j'en ai faite dans quelques espèces, est cependant assez voisine de celle des *Trichilia* à rayons ligneux 1-sériés (on sait qu'il existe aussi des *Trichilia* à rayons 2-sériés). Il faut noter toutefois, chez l'*Astrotrichilia*, les caractères suivants : rayons généralement subhomogènes. Fibres-trachéides comportant souvent 2-3 cloisons et des ponctuations aréolées à orifice en fente, sur les parois radiales, particulièrement belles (de grande taille et à grande aréole) quand elles sont complémentaires de ponctuations de parenchyme ligneux ou de parenchyme de rayon. Il ne semble pas que ce dernier type de ponctuations ait jamais été signalé chez les *Meliaceæ*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Intervention de substances naturelles autres que l'acide indolyl-3-acétique dans la croissance du jeune coléoptile de Blé.* Note de MM. **Jacques Ricard** et **Jean P. Nitsch**, présentée par M. Raoul Combes.

Plusieurs substances naturelles capables de stimuler la croissance du jeune coléoptile de Blé ont pu être extraites du caryopse pendant la germination. Aucun de ces composés chimiques, agissant sur le coléoptile jeune, n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique.

Les méthodes statistiques de l'Analyse factorielle appliquées à la croissance du jeune coléoptile de Blé ont montré que cette croissance n'était pas réglée par un seul facteur identifiable à une auxine unique, mais par plusieurs facteurs dont l'action s'échelonne dans le temps au cours du développement physiologique [1]. Après ce premier résultat, obtenu par voie de déduction mathématique, il s'agissait de voir si, expérimentalement, on pouvait mettre en évidence différents facteurs, probablement d'ordre chimique, dans le cours du développement du coléoptile de Blé. Nous avons donc, d'une part effectué des extractions à partir des plantules de Blé, d'autre part étudié l'effet de ces extraits sur le jeune coléoptile lui-même.

Le test biologique employé consistait à faire pousser sur un milieu aseptique (environ 1 % de gélose et 0,5 % de saccharose) de jeunes coléoptiles de Blé (var. « Genessee ») excisés et cultivés aseptiquement après 12 h de germination à 25° C. La croissance de ces très petits coléoptiles (environ 1 mm au départ) était mesurée à la loupe binoculaire après 70 h de culture à 25° C.

Ce nouveau test de croissance nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

1° Il est possible d'extraire du caryopse de Blé un complexe de substances actives sur la croissance de jeunes coléoptiles excisés. Ce complexe existe en faible quantité au début de la germination, mais sa concentration augmente dans le caryopse au cours du développement de la plantule.

2° L'eau semble être le meilleur solvant d'extraction de ces substances, qu'il s'agisse de matériel lyophilisé ou de matériel frais.

3° Le mode de stérilisation (filtration ou autoclavage) ne modifie pas l'activité biologique des extraits. Les substances actives semblent donc être thermostables.

4° Une première purification des substances actives a été effectuée en extrayant par l'acétate d'éthyle l'extrait brut aqueux dont le pH est de l'ordre de 5. Dans ces conditions, les deux phases, aqueuse et organique, sont biologiquement actives. Dans cette Note, cependant, nous ne parlerons que des substances pouvant être extraites par l'acétate d'éthyle dans les conditions citées. Si la phase organique est ensuite extraite par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à pH 8, toute l'activité biologique passe alors dans la phase aqueuse. Après acidification de cette phase aqueuse à pH 3 par ClH, nous avons extrait par l'éther les substances actives et soumis cette fraction à une chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 3 MM. Parmi 14 solvants essayés, le meilleur s'est révélé être le mélange isopropanol-ammoniaque-eau (80 : 10 : 10) de Stowe et Thimann [2].

5° Une fois séchés, les chromatogrammes ont été coupés transversalement en segments de longueurs égales (1 ou 2 cm). Chaque segment de papier a été placé dans un flacon contenant le mélange gélose-saccharose mentionné plus haut, additionné du tampon à pH 5 employé par Nitsch et Nitsch [3]. Les flacons furent stérilisés à l'autoclave et ensemencés chacun avec 12 jeunes coléoptiles. La croissance de ces coléoptiles permit de déceler dans les extraits chromatographiés au moins trois composés actifs majeurs, à savoir :

a. un composant α (R_f 0,2) stimulant faiblement la croissance à la fois du coléoptile et de la feuille vraie incluse à l'intérieur de celui-ci;

b. un composant A (R_f 0,45), très actif sur la feuille, un peu moins sur le coléoptile;

c. un composant B (R_f 0,6), très actif, mais sur le coléoptile uniquement.

6° La concentration des composants A et B augmente, dans le caryopse, au cours de la germination, tandis que celle du composant α ne varie guère, tout au moins au-delà des 24 premières heures de germination à 25° C.

Deux autres zones d'activité biologique faible ont encore été détectées

aux R_f 0,1 et 0,9. L'activité biologique de ces zones semble être maxima vers la 24e heure de germination pour disparaître ensuite complètement.

7° Aucune des substances naturelles détectées n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique. De fait, cette auxine ne stimule absolument pas la croissance des jeunes coléoptiles excisés. Par contre, dans les mêmes conditions, la 6-furfuryl-aminopurine et l'acide gibbérellique produisent une importante augmentation de croissance.

En résumé, les résultats expérimentaux confirment ceux obtenus à l'aide de l'Analyse factorielle en montrant qu'il existe plusieurs facteurs naturels capables de régir la croissance du coléoptile de Blé. Pour le coléoptile très jeune, aucun de ces facteurs n'est identique à l'acide indolyl-3-acétique (4).

(1) J. Ricard, *Recherches quantitatives sur la croissance du coléoptile des Graminées*, *Thèse*, Université de Paris, Sciences, 1957, 286 pages.

(2) B. B. Stowe et K. V. Thimann, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 499.

(3) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.

(4) Une subvention de la « National Science Foundation », Washington, D. C., U. S. A., G-4046 nous permit de réaliser ce travail.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le développement du* Puccinia Antirrhini *sur tissu de Muflier cultivés* in vitro. Note de Mlle **Victoria Rossetti** et M. **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

L'inoculation de divers tissus de Muflier cultivés *in vitro* par des urédospores de *Puccinia Antirrhini* est constamment négative. Elle réussit, par contre, sur des fragments de tige intacts, ce qui laisse supposer que l'épiderme joue un rôle dans le processus d'inoculation.

En dépit de nombreuses tentatives, le problème de la culture *in vitro* des Urédinées n'a pas encore été résolu. Après avoir mis au point une technique permettant la culture associée du mildiou et de l'oïdium sur des tissus de Vigne, nous avons recherché s'il était possible d'obtenir, dans des conditions analogues, le développement de certaines rouilles sur les tissus de leurs plantes hôtes cultivés *in vitro*. Pour cela, nous avons ensemencé des cals de parenchyme indifférenciés de diverses plantes cultivés aseptiquement *in vitro* : Ronce, Mauve, Muflier, Aubépine, avec des urédospores ou des téleuspores des diverses Urédinées parasitant normalement ces plantes. En opérant ainsi, nous n'avons, en aucun cas, observé le développement du parasite (1).

Nous avons ensuite prélevé aseptiquement des tissus parasités par une espèce à développement systémique, telle que la *Puccinia suaveolens*

Rost sur Cirsium ou encore des tissus de galles produites par certains *Gymnosporangium* sur *Juniperus* ou par le *Puccinia Minutissima* Arth. sur le *Decodon Verticillatus* (L.) Ell. A partir de ce dernier matériel, nous avons obtenu la formation *in vitro* d'Écidies parfaitement constituées mais, après quatre mois de culture et deux repiquages, les tissus se sont nécrosés. De même, en cultivant *in vitro* des galles produites par le *Gymnosporium juniperi Virginianæ* Schwein sur *Juniperus Virginiana*, nous avons observé une abondante production de téleutospores mais là encore la survie des cultures a été limitée à quelques mois. Hotson et Cutter ([2]) prétendent avoir obtenu, à partir de ce même matériel, le développement dans le milieu de culture du mycélium du parasite et avoir pu repiquer ce mycélium d'une manière indéfinie sur des milieux très simples. Mais ces résultats ont été mis en doute par Allen ([3]) et par Saville ([4]). De notre côté, nous n'avons jamais observé la croissance de ce mycélium *in vitro*.

A la suite de ces échecs, nous avons entrepris de rechercher pourquoi des spores d'Urédinées, qui germent facilement, ne parviennent pas à s'implanter dans les tissus de leurs hôtes cultivés *in vitro*.

Nos recherches ont porté sur la rouille du Muflier : *Puccinia Antirrhini* Diet et Holw. Nous prélevions aseptiquement des urédospores suivant la technique décrite par l'un de nous ([1]) et nous les déposions dans une goutte d'eau placée à la surface d'un fragment de tissu cultivé *in vitro*.

Nous avons, pour cela, utilisé des tissus d'origines diverses. Tout d'abord des tissus provenant d'une souche ancienne ayant subi de nombreux repiquages, puis des cals primaires, des fragments de tige dont nous avons simplement retiré l'épiderme et enfin des fragments de tige intacts stérilisés par immersion de 15 mn dans une solution d'hypochlorite de calcium.

Dans les trois premiers cas, les urédospores ont germé parfaitement mais se sont desséchées après avoir émis un tube germinatif sans pénétrer à l'intérieur des tissus. Dans ce dernier cas, toutefois, lorsque ces urédospores étaient en contact de fragments de tiges ayant conservé leur épiderme le mycélium a pénétré à l'intérieur des tissus de la tige et nous avons vu apparaître, une dizaine de jours après l'inoculation, des pustules tout à fait normales produisant de nombreuses urédospores.

Ces pustules débutent par une tache minuscule, qui s'élargit peu à peu et finit par atteindre plusieurs millimètres.

Dans un certain nombre de cas, le mycélium du parasite, qui, dans la nature, reste constamment confiné à l'intérieur des tissus, s'est développé à l'air libre sur le pourtour des coussinets d'urédospores. Toutes les tentatives que nous avons faites pour le repiquer ont échoué.

Cette expérience semble indiquer clairement que l'épiderme joue un rôle important dans le développement de l'infection.

Nous nous proposons de rechercher la nature de son mode d'action.

(1) G. MOREL, *Ann. Épiphyt. et Phytogénét.*, nouv. série, 14, 1942, p. 1.
(2) H. H. HOTSON et V. M. CUTTER, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 37, 1951. p. 400.
(3) P. J. ALLEN, *Ann. Rev. of Plant Physiol.*, 5, 1945, p. 215.
(4) D. B. O. SAVILLE, *Can. J. Bot.*, 33, 1955, p. 60.

GÉNÉTIQUE. — *Échanges nucléaires chez le Basidiomycète* Coprinus fimetarius (*Fr*). Note (*) de Mme **MADELEINE GANS** et Mlle **NICOLE PRUD'HOMME**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans un cas de « Phénomène de Buller » avec noyaux incompatibles, le type nucléaire nouveau tire son origine d'une recombinaison chromosomique.

Le *Coprinus fimetarius*, var. *macrorhizus*, est un Basidiomycète tétrapolaire. On sait que son comportement sexuel est sous le contrôle de deux séries alléliques indépendantes, A et B. Deux mycéliums monospores ne sont « compatibles », c'est-à-dire capables de donner, après confrontation, un mycélium susceptible de fructifier, que si les deux allèles des gènes A et B qu'ils contiennent sont différents. Le nouveau mycélium ainsi formé est dit dicaryotique et non diploïde, parce que les noyaux compatibles ne s'y fusionnent pas, mais y coexistent dans le même cytoplasme et en nombre égal par suite de divisions conjuguées. Plusieurs techniques de « dédicaryotisation » permettent de séparer les deux types nucléaires d'un mycélium dicaryotique. La caryogamie s'opère dans les fructifications au niveau des basides; elle est immédiatement suivie de la réduction chromatique et de la formation de quatre basidiospores. La descendance d'un croisement peut être étudiée en récoltant en masse les spores d'une fructification ou en isolant à l'aide d'un micromanipulateur les quatre spores issues de la même baside.

Nous nous sommes proposé d'étudier sur ce matériel l'origine du phénomène connu sous le nom de phénomène de Buller (1). Si l'on dépose à la périphérie d'une colonie monocaryotique un petit fragment de mycélium dicaryotique dont les deux types nucléaires sont incompatibles avec celui du monocaryote (monocaryote A_1B_2-dicaryote $A_1B_1 + A_2B_2$, par exemple), il apparaît sur le pourtour de la colonie haploïde des touffes dicaryotiques. Une partie de celles-ci contiennent les deux types nucléaires du dicaryote de départ, d'autres le type du monocaryote de départ et un type nucléaire nouveau compatible avec le précédent : $A_1B_2 + A_2B_1$ dans l'exemple donné (2), (3), (4). Deux hypothèses ont été suggérées pour expliquer la formation du nouveau type nucléaire :

1° Mutation au locus A ou B dans un des noyaux du dicaryote. A et B

pouvant se présenter sous de très nombreuses formes alléliques, cette hypothèse exige que la mutation se fasse toujours vers la forme allélique particulière qui se trouve dans l'autre noyau du dicaryote. Elle serait donc dirigée;

2° Échange des chromosomes, soit après fusion extrabasidiale des deux noyaux de dicaryote, soit à la faveur d'une erreur de migration de chromosomes au moment des mitoses conjuguées.

Nous avons reproduit le phénomène de Buller dans des conditions qui nous permettent de déceler des échanges chromosomiques. Pour cela nous avons confronté une colonie monocaryotique du génotype $sor^r A_2 B_1 on^+ k^+$ avec un dicaryote ($sor^s A_1 B_1 onk + sor^s A_2 B_2 on^+ k^+$).

sor^r : résistance au sorbose [5];
on (*ondulé*) et *k* (*krach*) : mutants contrôlant l'aspect des colonies;
on est situé à moins d'une unité de C. O. de B; k est indépendant de A et B.

Le marqueur *sor*^{r} permet de distinguer les touffes dicaryotiques provenant de la migration des deux noyaux de dicaryote de départ ($sor^s + sor^s$) de celles contenant le type nucléaire du monocaryote et un nouveau noyau compatible avec ce dernier ($sor^r + sor^s$).

Les deux marqueurs morphologiques *on* et *k* permettent de vérifier l'existence de recombinaisons chromosomiques entre les deux noyaux du dicaryote de départ. En effet, dans l'expérience ainsi réalisée, le type nucléaire compatible avec celui du monocaryote est $A_1 B_2$. S'il tire son origine d'une mutation, il ne peut être que $sor^s A_1 B_2 onk$ (mutation de B_1 vers B_2) ou $sor^s A_1 B_2 on^+ k^+$ (mutation de A_2 vers A_1). S'il provient d'une recombinaison chromosomique, il peut être soit $sor^s A_1 B_2 on^+ k^+$, soit $sor^s A_1 B_2 on^+ k$. L'apparition de ce dernier type nucléaire ne peut s'expliquer que par une recombinaison chromosomique.

Les résultats expérimentaux sont les suivants. Deux touffes ($sor^r + sor^s$) ont été trouvées.

La première était ($sor^r A_2 B_1 on^+ k^+ + sor^s A_1 B_2 on^+ k^+$). Le nouveau type nucléaire peut, dans ce cas, s'expliquer aussi bien par une mutation de A_2 vers A_1 que par une recombinaison chromosomique.

La deuxième touffe a fourni une fructification dont les spores ont donné des mycéliums k et k^+. Le type sexuel et la sensibilité au sorbose de toutes les colonies n'ont pu être éprouvés, mais les valeurs obtenues sur une partie de celles-ci sont en accord avec une ségrégation 1 : 1 de tous les gènes en jeu (132 k et 108 k^+; 72 B_1 et 71 B_2; 15 *sor*^{r} et 18 *sor*^{s}; 74 A_1 et 69 A_2). Le nouveau type nucléaire de la deuxième touffe est donc $sor^s A_1 B_2 on^+ k$. Son origine à la suite de deux mutations simultanées étant hautement improbable, nous sommes enclins à l'attribuer à une recombinaison chromosomique entre les deux noyaux du dicaryote de départ.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) A. H. R. Buller, *Researches on Fungi*, 4, 1931, p. 329.

(2) F. Rawitscher, *Z. Bot.*, 36, 1933, p. 136.

(3) A. Quintinilha, *Boletim da Sociedade Broteriana*, 2e série, 13, 1939, p. 425-486.

(4) H. P. Papazian, *Science*, 119, 1954, p. 691.

(5) G. Prévost, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1897.

(*Laboratoire de Génétique physiologique,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le caractère « résistance au sorbose » du mycélium de* Coprinus fimetarius *(Fr. ex L.)*. Note (*) de M. **Georges Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance mycélienne de certaines souches de *Coprinus fimetarius* n'est pas inhibée par la présence de sorbose dans le milieu de culture. Dans un cas étudié, cette résistance à l'action du sorbose est sous la dépendance d'un gène semi-dominant sor^r utilisable comme marqueur dans l'étude des migrations des noyaux qui se produisent dans les filaments mycéliens.

Dans une Note précédente (1), nous avons signalé la sensibilité des myceliums monocaryotiques de *Coprinus fimetarius* (Fr. ex L.) à l'action du sorbose. En irradiant une souche sensible par les rayons ultraviolets, nous avons pu obtenir des souches tolérant une concentration relativement élevée de sorbose sans que leur croissance en soit affectée. Les mycéliums de ces souches ne peuvent pas utiliser le sorbose comme unique source de carbone; leur croissance sur un milieu sans sorbose est identique à celle des souches sensibles.

Tableau I.

Surface moyenne des colonies (en mm²) *après 4 jours de culture à* 22°C.

Concentration en sorbose (%).	Génotype.				
	sor^s.	sor^r.	(sor^s+sor^s).	(sor^r+sor^s).	(sor^r+sor^r).
0,5	48	50	138	150	155
1	8	48	37	97	139
1,3	3	36	4	28	102
1,7	3	12	3	7	75
2	2	5	2	3	26
3	2	3	2	2	4
0 (témoin)	50	52	150	155	160

Les résultats de l'étude d'une de ces souches sont groupés dans le tableau I. Les deux premières colonnes de ce tableau montrent les différences entre cette souche et la souche sensible. Du point de vue génétique, le caractère de résistance au sorbose est sous la dépendance d'un

gène : *sor*^{r}, indépendant du centromère et des facteurs d'incompatibilité *A* et *B* (son allèle conférant la sensibilité au sorbose est représenté par le symbole *sor*^{s}).

En combinant les souches monocaryotiques résistantes et sensibles, on peut obtenir trois sortes de mycéliums dicaryotiques : (*sor*^{r} + *sor*^{s}), (*sor*^{r} + *sor*^{s}) et (*sor*^{s} + *sor*^{s}). Le mycélium (*sor*^{r} + *sor*^{r}) est capable de croître normalement sur un milieu contenant jusqu'à 1,5 % de sorbose. Le mycélium (*sor*^{r} + *sor*^{s}) est, du point de vue de sa résistance au sorbose, intermédiaire entre les dicaryotes (*sor*^{r} + *sor*^{r}) et (*sor*^{s} + *sor*^{s}) (tableau I). La comparaison de la croissance des colonies issues de fragments mycéliens placés sur des milieux contenant du sorbose à des concentrations convenablement choisies [1,3 et 1,7 % dans les conditions expérimentales habituelles ([2])], permet de reconnaître les trois types de dicaryotes : (*sor*^{r} + *sor*^{r}), (*sor*^{r} + *sor*^{s}), (*sor*^{s} + *sor*^{s}) et les deux types de monocaryotes : *sor*^{r} et *sor*^{s}. D'autre part, dans un mycélium contenant des noyaux de type *sor*^{r} et *sor*^{s}, la résistance au sorbose augmente en même temps que le rapport : nombre des noyaux *sor*^{r}/nombre des noyaux *sor*^{s}. En conséquence, un mycélium *sor*^{r} en voie de dicaryotisation par un mycélium *sor*$_s$ se présente d'abord comme (*sor*^{r} + *sor*^{r}), puis sa résistance au sorbose diminue graduellement pour atteindre finalement celle d'un mycélium dicaryotique cultivé durant de nombreuses générations (*sor*^{r} + *sor*^{s}) (tableau II).

TABLEAU II.

Surface moyenne des colonies (en mm^2) *en fonction du temps.*
Concentration en sorbose 1,3 %.

Génotype des dicaryotes. Temps (jours)....	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
(*sor*^{r} + *sor*^{r})................	11	26	50	102	152	215	290	385
(*sor*^{r} + *sor*^{s})								
Ancien......................	3	7	18	28	35	50	69	88
Néoformé venant de *sor*^{r}.....	8	23	42	93	110	122	133	150
Néoformé venant de *sor*^{s}.....	3	5	12	23	30	46	58	77
Témoin (*sor*^{r} + *sor*^{r}), milieu sans sorbose..............	35	65	108	160	240	320	–	–

L'existence des souches *sor*^{r} permet d'étudier les migrations nucléaires qui se produisent après la confrontation entre monocaryotes et dicaryotes compatibles (phénomène de Buller) ([3]), ([4]). Il suffit que le mycélium dicaryotique qu'on utilise dans la confrontation soit (*sor*^{r} + *sor*^{s}), le mycélium monocaryotique pouvant être *sor*^{r} ou *sor*^{s}. Dans le cas où il est *sor*^{r}, et si le noyau qui envahit le mycélium monocaryotique est *sor*^{r}, il se forme en bordure du mycélium monocaryotique des zones dicaryotisées à partir desquelles on peut isoler des mycéliums dicaryotiques (*sor*^{r} + *sor*^{r}); si, au contraire, le noyau envahissant est *sor*^{s}, le nouveau mycélium dica-

ryotique est ($sor^{r} + sor^{s}$) et se distingue facilement du mycélium dicaryotique de départ ($sor^{r} + sor^{s}$) par une croissance initiale plus importante sur un milieu contenant du sorbose (tableau II). Cette technique permet d'établir directement quel type nucléaire du dicaryote de départ a procédé à la dicaryotisation du mycélium haploïde; elle remplace l'analyse du nouveau dicaryote faite par les méthodes classiques, souvent fastidieuses (obtention de carpophores et analyse des sporées, ou « dédicaryotisation » directe du mycélium).

Un mycélium dicaryotique ($sor^{r} + sor^{s}$) cultivé sur un milieu contenant une concentration convenable de sorbose [1 % dans les conditions habituelles (²)] présente une croissance normale. Cependant un grand nombre de filaments mycéliens périphériques des colonies obtenues ne possèdent plus d'anses. Ces filaments peuvent être isolés et repiqués sur un milieu normal sans sorbose. Ils donnent alors naissance à un mycélium monocaryotique sor^{r}. La présence de sorbose dans le milieu provoque la sélection des filaments dans lesquels les divisions nucléaires conjuguées sont anormales. Il est toutefois possible que le sorbose soit responsable de l'augmentation de la fréquence de ces anomalies. Nous possédons ainsi une technique qui permet d'extraire un type nucléaire d'un mycélium dicaryotique sans faire appel aux procédés de microdissection (⁵), (⁶).

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 404.

(²) Milieu naturel solide : Maltea Moser, 1,5 % ; agar Difco, 1,5 %.

(³) A. H. R. Buller, *Researches on fungi*, 4, 1931, Longmans, Green London.

(⁴) H. P. Papazian, *Advances in Genetics*, 9, 1958, p. 43.

(⁵) R. Harder, *Planta*, 2, 1926, p. 446-453.

(⁶) N. Fries et K. Ashan, *Svensk Botan. Tidskr.*, 46, 1952, p. 429-445.

(*Laboratoire de Génétique physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Modalités du parasitisme chez* Thomsonisca typica *Mercet* (Hymenoptera, Chalcidoïdea, Encyrtidæ). Note de M. **Claude Bénassy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les modalités particulières de la ponte de *Thomsonisca typica* Mercet dans les femelles d'*Aulacapsis rosæ* expliquent l'efficacité présentée parce parasite à limiter les pullulations de la Cochenille. L'étude du comportement de la femelle pondeuse du parasite est donc à la base de tout travail sur le rôle des entomophages, au même titre que l'analyse des réaction physiologiques de l'hôte.

Lors d'un travail récent d'écologie, Varley (¹) considère qu'on a souvent sous-estimé la valeur exacte de l'influence de la physiologie de l'hôte sur les parasites, comme celle du comportement propre de l'Hyménoptère dans

l'analyse et l'interprétation des observations réalisées sur les populations d'insectes prises dans leur milieu naturel.

Dans le cas d'une Cochenille Diaspine, *Aulacaspis rosæ* Bouché, nous avons mis en évidence [2] la complexité des mécanismes d'interdépendance, liés à la physiologie de la Cochenille, entre les Hyménoptères Chalcidiens parasites et leur hôte. Ce dernier règle, en effet, la croissance endoparasitaire des divers entomophages dont le développement reste subordonné au franchissement d'un stade précis d'évolution de la Diaspine.

La physiologie de l'hôte joue donc un rôle considérable dans l'évolution des stades post-embryonnaires du parasite. Par contre, lors de la ponte, le facteur le plus important réside dans le comportement de l'entomophage.

Thomsonisca typica Mercet, Hyménoptère *Encyrtidæ* parasite polyphage de diverses Diaspines [3] du genre *Chionaspis*, se développe également dans les femelles adultes d'*Aulacaspis rosæ* Bouché. Les adultes des deux sexes du Chalcidien apparaissent au cours du mois de juin, se retrouvent durant toute la période estivale en présentant toutefois une nouvelle éclosion massive à la mi-août.

La ponte s'effectue dans les femelles ayant commencé leur ovogenèse et l'œuf pédonculé possède une localisation précise. A la dissection, il se retrouve toujours dans le tractus génital de son hôte, soit libre, soit le plus souvent fixé dans la tunique musculaire du vagin.

Lors de son éclosion, la jeune larve déchire le chorion au pôle opposé à celui portant le pédoncule de l'œuf. Elle évolue, augmente de taille tout en restant solidaire de la paroi du vagin, du fait de la persistance vers son extrémité postérieure des restes de l'œuf, puis des premières exuvies larvaires.

La croissance en volume de la larve s'accompagne d'une distension de la paroi du tractus génital de l'hôte qui, à la limite, se déchire sur toute sa longueur, permettant ainsi l'installation du parasite dans la cavité générale de la Cochenille. Le passage à l'intérieur de celle-ci, de la larve de *Th. typica*, résulte donc d'un phénomène purement mécanique auquel les mandibules de la larve ne prennent aucune part.

Au cours des dissections réalisées, des cas de présence simultanée de deux œufs insérés au même point furent observés, mais ultérieurement, une seule larve se développa chaque fois [4].

La localisation particulière de l'œuf de *T. typica* entraîne chez l'hôte l'impossibilité de s'assurer la moindre descendance. S'il existe des œufs formés au moment où l'hôte est parasité, ils ne peuvent être pondus ultérieurement par suite de la détérioration des tissus aboutissant à l'orifice de ponte, et dégénèrent sur place.

Cette particularité fait de *T. typica* un parasite efficace à l'égard d'autres

Encyrtides, dont la présence à l'état larvaire dans la cavité générale de l'hôte n'entrave cependant pas la ponte d'un certain nombre d'œufs. C'est, en particulier, le cas d'*Adelencyrtus aulacaspidis* Brethes qui, sur un hôte identique (femelle ayant commencé son ovogenèse), pond directement dans la cavité générale de la Cochenille à travers le tégument.

L'observation originale des modalités du parasitisme chez *T. typica* Mercet, révèle l'un des aspects nombreux et variés de l'attaque de l'hôte par ses ennemis naturels, dont la connaissance exacte est de première importance en vue de l'utilisation possible des entomophages.

(1) G. C. VARLEY, *J. Anim. Ecology*, 26, (1), 1957, p. 251-261.

(2) C. BÉNASSY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 179.

(3) CH. FERRIÈRE, *Mitteilungen der Sch. Ent. Gesellschaft*, 28, (1), 1955, p. 131-133.

(4) Une évolution du même type doit avoir lieu pour les œufs d'un autre Encyrtide *Microterys clauseni* Comp., déposés dans l'intestin postérieur de *Ceroplastes floridensis* Comst. (5), bien que l'auteur ne mentionne rien autre que leur localisation exacte.

(5) C. P. CLAUSEN, Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1940, 688 pages.

PROTISTOLOGIE. — *Une technique d'isolement des Thécamœbiens* (Rhizopoda testacea) *du sol et ses résultats*. Note (*) de MM. **Louis Bonnet** et **Raymond Thomas**, transmise par M. Albert Vandel.

La difficulté d'observer *in situ* les Thécamœbiens du sol nous a conduits, en 1954-1955, à mettre au point une technique d'isolement des tests, dérivée des procédés connus sous les noms de flottage et de moussage, utilisés pour l'étude des Foraminifères. Le principe de la méthode est de provoquer, à l'intérieur des tests, la formation d'une bulle de gaz qui en favorisera le flottage. Parmi les gaz expérimentés, nous avons retenu l'anhydride carbonique.

1. *Technique*. — L'échantillon du sol (50 g), préalablement divisé, est introduit dans un entonnoir à robinet, muni d'un tamis métallique à mailles de 0,5 mm. L'entonnoir surmonte la tubulure centrale d'un flacon de Wolf à trois tubulures. La tubulure de gauche reçoit l'anhydride carbonique au moyen d'un tube arrivant à 1 cm du fond du flacon. Un tube symétrique au précédent relie le flacon à la base d'une allonge disposée verticalement. Tous les raccordements doivent être hermétiques.

On verse sur l'échantillon un jet d'eau bouillie froide jusqu'à remplissage du flacon. On ferme alors le robinet de l'entonnoir et l'on introduit l'anhydride carbonique qui barbote dans le filtrat et s'y dissout en partie. La pression du gaz varie suivant le type de sol et doit être déterminée empiriquement. Un manomètre à liquide et un robinet purgeur sont prévus à cet effet.

Le percolat de sol pénètre peu à peu, par la tubulure de droite, dans l'allonge où on le recueille. Si la terre contient des particules argileuses, on les flocule alors par addition d'un électrolyte.

Le liquide ainsi recueilli est abandonné à l'air. L'anhydride carbonique dissous dans l'eau se dégage, entraînant en surface les tests et diverses particules. Après 15 mn, seules les bulles emprisonnées dans les tests subsistent, et la sédimentation des éléments minéraux est à peu près complète. Des fragments organiques légers peuvent cependant rester en surface. Leur sédimentation est en général terminée après 30 mn.

La récolte des tests s'effectue en plongeant à moitié, dans le liquide, des lames porte-objet dégraissées. Les tests se rassemblent sous l'effet de la tension superficielle, au voisinage de l'angle de raccordement.

Ce procédé s'avère bien supérieur au simple flottage et permet de récolter la presque totalité des tests.

2. *Résultats.* — Nous avons traité au moyen de ce procédé, environ 500 échantillons de sols, prélevés dans les horizons A_0 et A_1. La faune est souvent très riche. Les genres représentés sont (entre parenthèses, le nombre d'espèces) :

Arcella (2), *Assulina* (1), *Awerintzewia* (1), *Bullinularia* (1), *Centropyxis* (15), *Corythion* (3), *Cryptodifflugia* (1), *Cyclopyxis* (3), *Difflugia* (3), *Difflugiella* (2), *Euglypha* (11), *Geopyxella* (1), *Heleopera* (4), *Hyalina* (1), *Hyalosphenia* (2), *Microcorycia* (1), *Nebela* (1), *Paraquadrula* (1), *Phryganella* (1), *Plagiopyxis* (4), *Schwabia* (2), *Tracheleuglypha* (1), *Trigonopyxis* (1), *Trinema* (5).

Les genres les plus fréquents sont : *Centropyxis* (57 % des récoltes), *Phryganella* (52 %), *Trinema* (52 %), *Plagiopyxis* (50 %).

3. *Remarques.* — La faune thécamœbienne des sols diffère notablement de la faune aquatique et sphagnicole. Celle des sols squelettiques offre quelques analogies avec la faune muscicole aérienne, mais celle des sols humifères paraît bien particulière.

A. Les formes à tests épineux, à cornes, etc. manquent dans le sol.

B. Le rapport du nombre des formes plagiostomes au nombre des formes acrostomes (normales) est bien plus élevé dans le sol.

C. Nous avons introduit, en 1955 [1], la notion de cryptostomie pour caractériser des formes globuleuses à pseudostome recouvert. Ces formes nous paraissent essentiellement édaphobies.

D. La grande fréquence des formes plagiostomes et cryptostomes dans des sols hygrométriquement très variables a conduit l'un de nous à interpréter la plagiostomie et la cryptostomie dans le sens d'une architecture xéromorphe [2].

E. Il existe des espèces et groupements d'espèces liés à certains faciès pédologiques. C'est ainsi que dans les Pyrénées, les sols squelettiques

carbonatés des étages collinéen et montagnard paraissent caractérisés par le groupement à *Paraquadrula irregularis* (Archer) Deflandre, *Hyalosphenia insecta* Harnisch et *Centropyxis plagiostoma* L. Bonnet et R. Thomas. L'un de nous a défini d'autres groupements dans les étages subalpin et alpin des Pyrénées (2).

(*) Séance du 17 novembre 1958.
(1) L. Bonnet et R. Thomas, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, **90**, 1955, p. 411-428.
(2) L. Bonnet, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, **93**, 1958, p. 529-543.

EMBRYOLOGIE. — *Histogenèse vaginale chez le Desman* (Galemys pyrenaicus K). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

Il est admis dans l'ensemble des Mammifères que le vagin ou canal utéro-vaginal (portion des voies génitales reliant l'utérus ou les cornes utérines à l'orifice génital externe) a une double origine embryologique : le sinus uro-génital et les canaux de Müller. Les études de Raynaud (1) chez la Souris, de Baxter (2) et de Jost (3) chez le Lapin, de Vilas (4) et Bulmer (5) chez la Femme, de Massart (6) chez les Chiroptères, indiquent les proportions de chacun de ces constituants dans l'histogenèse vaginale de ces espèces. Chez les Mammifères Insectivores, Mombaerts (7) a montré que l'histogenèse vaginale du Hérisson se rattachait aux types précédents. Les recherches embryologiques et expérimentales entreprises par Godet (8) sur le sinus urogénital de la Taupe ont permis de mettre en évidence une histogenèse vaginale *spécifique* en rapport avec l'intersexualité naturelle de cette espèce.

Le vagin d'une taupe nouveau-née est constitué par :

— une *portion antérieure* issue de la fusion des canaux de Müller (avec cloison intermullérienne persistante);

— une *portion moyenne* issue de la paroi dorsale du sinus (la partie crâniale est encore chez le nouveau-né adhérente au sinus, la partie caudale est isolée sous forme de cordon);

— une *portion terminale* très courte de nature cutanée (repli et pointes épithéliales).

Nos observations sur le Desman montrent que le vagin d'un fœtus près du terme comprend :

— une *portion antérieure* importante issue de la fusion des canaux de Müller (lumière unique, pas de cloison intermüllérienne);

— une *portion moyenne* courte, représentée par un cordon sinusaire plein, sans relation avec le sinus;

— une *portion terminale*, très longue, d'origine cutanée (repli épithélial).

Cette portion prolonge directement la portion sinusaire.

On constate donc que :

a. chez le Desman comme chez la Taupe et les autres Mammifères le vagin tire essentiellement son origine de deux constituants : le sinus uro-génital et les canaux de Müller;

b. le caractère spécifique de l'histogenèse vaginale de la Taupe (formation d'un repli cutané) se retrouve chez le Desman.

Notons aussi les proportions différentes des trois constituants dans les deux espèces et leur rapport avec le sinus.

Le point particulier de l'histogenèse vaginale de ces deux Talpidés est l'importance du repli cutané en rapport avec la flexion dans le sens mâle du tubercule génital. Le repli cutané constitue un test de masculinisation; Godet a montré que les hormones œstrogènes inhibaient la formation de ces coins et pointes épithéliales. L'indice de masculinisation plus élevé chez le Desman et basé sur le développement mâle du tubercule génital, doit donc se manifester dans la morphogenèse du sinus uro-génital.

En effet, chez la Taupe l'isolement du cordon postérieur vaginal et ses relations avec le repli cutané s'établissent *tardivement* (stade 25 à 33 mm) au moment où s'opère la translation dorso-ventrale du sinus. Godet a montré que ces relations sont très *variables* suivant les individus; parfois elles sont nettes, parfois elles sont difficiles à mettre en évidence. Chez le Desman, par contre, les contacts entre le cordon sinusaire dorsal et la pointe périnéale sont très *précoces*; ces contacts s'établissent au stade 20 mm au moment de la formation de l'expansion dorsale sinusaire sur laquelle viennent se greffer antérieurement les gonoductes (canaux de Müller et de Wolff) au cours de leur translation crânio-caudale. A partir de ce stade, ces contacts sont *constants* et *nets* chez tous les embryons : à l'individualisation et au développement du cordon sinusaire dorsal correspondent l'individualisation et le développement du cordon périnéal. La genèse de ces deux ébauches est donc *parallèle.*

L'évolution différentielle du cordon sinusaire dans les deux espèces (individualisation partielle chez la Taupe, totale chez le Desman) n'est qu'une différence d'ordre *chronologique.* Chez la Taupe, l'isolement s'opère aux premiers jours de la naissance; chez le Desman, les derniers jours de la vie fœtale. Il semble toutefois que le développement de la portion périnéale joue un certain rôle et s'ajoute à celui du mésenchyme sexuel qui conditionne la morphogenèse de ces ébauches.

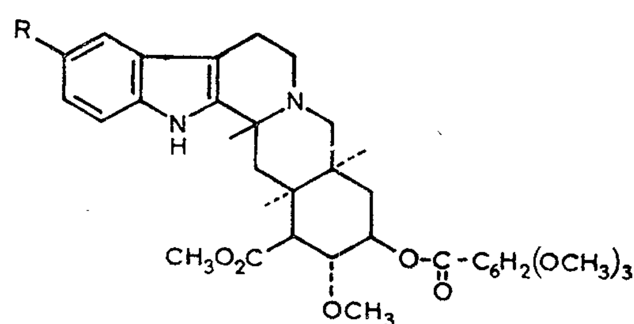
En résumé, si l'organogenèse vaginale des Talpidés est embryologiquement analogue à celle des autres Mammifères, le caractère *spécifique* (formation du repli cutané) montre, chez ces deux espèces, l'*homogénéité* des processus morphogénétiques liés à la masculinisation des ébauches du tractus et du tubercule génital.

(*) Séance du 17 octobre 1958.
(1) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, Supplément, 1942.
(2) *J. Anat.*, 67, 1933, p. 555.
(3) *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 36, 1947, p. 151.
(4) *Z Anat. Entw. gesch.*, 98, 1932, p. 263.
(5) *J. Anat.*, 91, 1957, p. 490.
(6) *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 54, 1947, p. 87.
(7) *Arch. Biol.*, 55, 1944, p. 393.
(8) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 25.

PHYSIOLOGIE. — *Un clivage des effets réserpiques.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Michel Peterfalvi** et **Robert Jequier**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Deux substitutions différentes en 10 ont atténué fortement l'action dépressive générale de la déserpidine en conservant l'intérêt pour l'une de l'action hypotensive, pour l'autre de l'effet tranquillisant.

Nous avons entrepris des recherches pharmacologiques sur une trentaine de dérivés de la réserpine et de la déserpidine accessibles par synthèse totale (1). Ces dérivés ont été soumis à trois séries de tests afin de mettre en évidence les propriétés réserpiques : l'action hypotensive, les propriétés dépressives et l'effet tranquillisant sur le test de la benzédrine. Ces recherches ont montré qu'un clivage était possible entre ces propriétés. Ainsi, la 10-méthoxydéserpidine (I) a seulement conservé l'action hypotensive de la réserpine. La 10-chlorodéserpidine (II) a essentiellement perdu l'effet dépresseur, tandis que persiste la propriété tranquillisante.



(I) R = OCH_3 (II) R = Cl

1. Nous avons tout d'abord observé sur la 10-méthoxydéserpidine la disparition des effets dépresseurs centraux de la réserpine, quelles que soient les doses utilisées, la voie d'administration et l'espèce animale. Tandis que la DL_{50} de la réserpine, chez la Souris, est de 8 mg/kg environ, par voie péritonéale, la dose de 20 mg/kg du dérivé 10-méthoxylé est supportée, par la même voie, sans aucun signe d'intoxication.

La même substance exerce les effets de la réserpine sur l'appareil cardio-

vasculaire. Sur l'animal anesthésié, chat ou lapin, après une dose de 0,5-2 mg/kg, s'installe déjà une hypotension modérée, mais durable. Cette réponse hypotensive est d'amplitude variable d'un animal à l'autre et peu proportionnelle aux doses. Mais, sur le Rat expérimentalement hypertendu par implantation de désoxycorticostérone et ingestion d'eau salée, la réponse hypotensive est plus nette que sur l'animal anesthésié : à la dose de 100 à 200 μg/kg, par voie intrapéritonéale, la 10-méthoxy-déserpidine, comme la réserpine, abaisse la pression artérielle et peut la rétablir à sa valeur normale. Cet effet, maximum après 2 h, peut durer 24 h. Enfin, après administration chronique pendant un mois, aux rats hypertendus, de 0,5 à 1 mg/kg/jour, la 10-méthoxydéserpidine s'est révélée nettement plus active que la réserpine. Avec cette dernière, l'effet hypotenseur est faible (*fig.* 1). Le dérivé 10-méthoxylé permet d'abaisser la tension artérielle des animaux à sa valeur normale en dix jours environ, même pour 0,5 mg/kg.

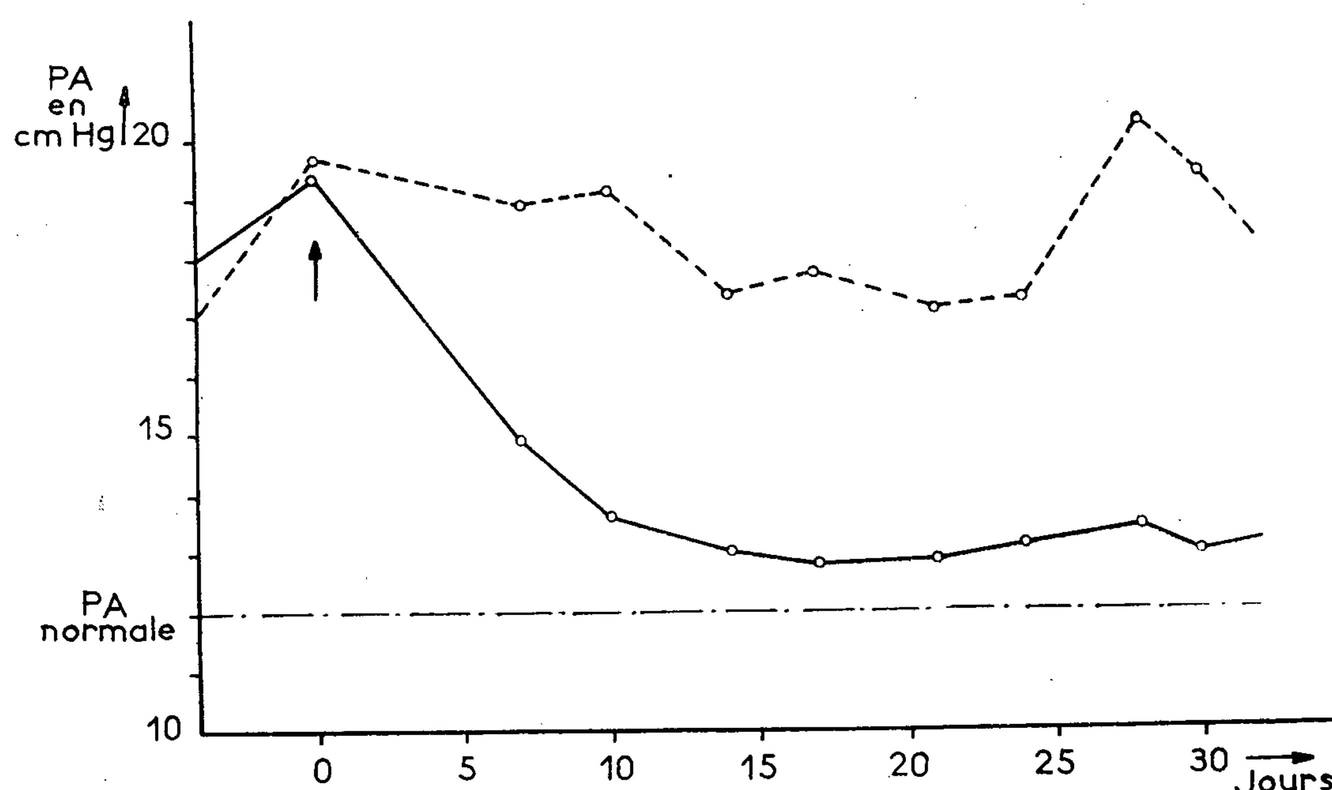


Fig. 1. — Actions comparées de la réserpine et de la 10-méthoxydéserpidine, en administration prolongée, sur la pression artérielle du Rat hypertendu.

A la flèche, début de l'expérience : injection sous-cutanée quotidienne, six fois par semaine, de 0,5 mg/kg de chacun des deux corps pendant un mois.

En trait plein : courbe moyenne de la P. A. après administration de 10-méthoxydéserpidine (10 rats sur 10 ont survécu jusqu'à la fin de l'expérience). En tirets : courbe moyenne de la P. A. après administration de réserpine (8 rats sur 10 ont survécu jusqu'à la fin de l'expérience).

2. Parallèlement à la recherche des effets dépresseurs, nous avons pratiqué sur la 10-chlorodéserpidine le test de Burn et Hobbs [2]. On a donc évalué la mortalité par confinement sur des lots de 10 souris ayant reçu une dose de benzédrine inframortelle lorsque les animaux sont isolés. Dans nos essais, cette dose était de 40 mg/kg administrés par voie intrapéritonéale.

Le dérivé 10-chloré, à partir de 0,2 mg/kg, diminua la mortalité dans les mêmes proportions que la réserpine. Mais l'effet dépresseur de la même substance, apprécié par le comportement général d'animaux normaux ayant reçu le produit et par le test de la chute des paupières chez le Rat ([3]), est apparu environ dix fois plus faible que celui de la réserpine. A l'encontre de cette dernière, le congénère chloré ne prolonge pas la durée du sommeil provoqué par les barbituriques et l'effet paradoxal de la réserpine, qui abaisse le seuil d'excitabilité cérébrale chez le Rat, ne s'observe, dans ce cas, qu'à des doses environ dix fois supérieures.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) L. Velluz, G. Muller, R. Joly, G. Nominé, J. Mathieu, A. Allais, J. Warnant, J. Valls, R. Bucourt et J. Jolly, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 673.

(2) J. H. Burn et R. Hobbs, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **113**, 1958, p. 290.

(3) B. Rubin, M. H. Malone, M. H. Waugh et J. C. Burke, *J. Pharm. Exp. Therap.*, **120**, 1957, p. 125.

HISTOCHIMIE. — *Caractères histochimiques des parasomes de certaines cellules glandulaires.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé

La basophilie des parasomes des cellules pancréatiques exocrines de la Salamandre et des cellules de la glande salivaire de l'Escargot est due à une teneur élevée en ribonucléines. Ces organites sont riches en amino-acides aromatiques, en arginine et en protides sulfhydrilés.

L'existence, dans certaines cellules glandulaires, notamment dans celles des glandes dites séreuses, de formations arrondies, situées au pôle basal, près du noyau, est connue depuis les recherches classiques de la fin du XIX[e] siècle. Garnier ([1]) signale, à l'occasion d'une description magistrale de l'ergastoplasme, la basophilie de ces structures juxta-nucléaires, appelées « Nebenkern ». Laguesse ([2]) rassemble les données acquises au sujet des organites en question, étudie leur évolution au cours du cycle sécrétoire de la cellule pancréatique exocrine chez les Batraciens et chez les Reptiles; l'auteur lillois propose de remplacer l'ancienne appellation de « Nebenkern » (paranucleus), génératrice de confusion, par celle de parasome.

Durant la première moitié du XX[e] siècle, les parasomes n'ont été étudiés que par un petit nombre d'auteurs, l'attention de la plupart des cytologistes étant attirée surtout par les problèmes relatifs au chondriome et aux corps de Golgi. Parmi les nouvelles descriptions de parasomes il y a lieu de mentionner surtout celle de Benoît ([3]) se rapportant aux cellules du canal déférent des Muridés et celle de Voïnov ([4]), concernant les éléments

des glandes salivaires de l'Escargot. Les deux auteurs manient avant tout les fixations chromo-osmiques, suivies de colorations mitochondriales; Benoît pose le problème des rapports entre les parasomes et l'ergastoplasme, alors que Voïnov discute leurs rapports avec les corps de Golgi.

Or, la notion morphologique d'ergastoplasme a acquis, à la suite des recherches inaugurées par Caspersson et Schultz ([5]), par Brachet ([6]), une signification histochimique précise et il devait paraître opportun d'appliquer les techniques actuelles à l'étude de structures dont les rapports avec l'ergastoplasme ont été pressentis par l'école de Nancy, notamment par A. Prenant ([7]) et par Garnier ([1]).

L'examen du pancréas exocrine de *Salamandra salamandra* L. et de la glande salivaire d'*Helix pomatia* L. permet de confirmer la notion classique d'une forte affinité des parasomes pour des colorants tels que le violet de gentiane, la safranine, la fuchsine basique et les laques d'hématoxyline. Ces affinités tinctoriales existent après toutes les fixations usuelles. En outre, les parasomes prennent énergiquement le bleu de toluidine, la gallocyanine et la pyronine du mélange de Pappenheim-Unna. Cette basophilie disparaît entièrement après traitement des coupes par une solution de ribonucléase cristallisée, par l'acide chlorhydrique ou par l'acide trichloracétique, sans qu'il y ait, pour autant, destruction des structures. En effet, les parasomes existent sur coupes soumises à la digestion enzymatique ou à l'hydrolyse acide et présentent une affinité indiscutable pour les colorants acides, en particulier pour l'éosine et pour le vert lumière.

Il est donc permis de rapporter la basophilie des parasomes à leur richesse en acide ribonucléique; ce fait représente la justification de la notion de « Nebenkern ergastoplasmique », récemment proposée, avec réserve, par Haguenau ([8]).

D'autre part, les réactions histochimiques de l'arginine aboutissent à une mise en évidence très nette des parasomes; ce résultat, signalétique d'une accumulation de protéines basiques du type des histones, est conforme aux données obtenues lors de l'étude du nucléole et de l'ergastoplasme.

Le point iso-électrique des parasomes, déterminé par la méthode de Pischinger, est nettement inférieur à 4, lorsque la réaction porte sur des coupes n'ayant pas subi l'extraction de l'acide ribonucléique. Après cette extraction, le point iso-électrique se situe entre 4,70 et 4,90.

La recherche des α-amino-acides par la réaction à l'alloxane-Schiff donne des résultats fortement positifs, qu'il s'agisse de coupes simplement hydratées ou de coupes ayant été débarrassées des ribonucléines. De même, les réactions des amino-acides aromatiques, notamment celles de Millon-Pollister et de Danielli ainsi que la réaction de l'histidine suivant Landing et Hall sont fortement positives dans les deux cas.

Les parasomes sont riches en protides sulfhydrilés. La réaction au

ferricyanure ferrique, celle au 2.2'-dihydroxy-6.6'-disulfure de dinaphtyle et celle au néotétrazolium aboutissent à une très bonne mise en évidence des structures en question; la teneur en protides sulfhydrilés totaux paraît à peine supérieure à celle en groupement sulfhydrile décelables sans réduction sur coupes provenant de matériel fixé par le liquide de Bouin.

La recherche des lipides figurés, celle des glucides Hotchkiss-positifs, des mucopolysaccharides métachromatiques et colorables par le bleu alcian donnent, au contraire, des résultats négatifs dans le cas des parasomes étudiés ici.

L'ergastoplasme et les parasomes des deux types de cellules glandulaires sont donc comparables en ce qui concerne la richesse en acides ribonucléiques, en protéines basiques, en aminoacides aromatiques; une différence nette entre les deux structures est représentée par l'abondance, dans les parasomes, de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables.

(1) *J. Anat. Physiol.*, 35, 1899, p. 22-98.
(2) *Rev. gén. Histol.*, 1, 1905, p. 541-715.
(3) *Arch. Anat., Histol., Embryol.*, 5, 1926, p. 173-405.
(4) *Arch. Zool. exp. gén.*, 76, 1934, p. 399-491.
(5) *J. Roy. micr. Soc.*, 68, 1940, p. 8-25.
(6) *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 88-90.
(7) *J. Anat. Physiol.*, 34, 1898, p. 657-702 et 35, 1899, p. 52-170.
(8) *Internat. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 425-483.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

HISTOCHIMIE. — *Caractères histochimiques des cellules glandulaires dans les organes lumineux du Téléostéen* Maurolicus pennanti *Walbaum*. Note de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les organes photogènes de *Maurolicus pennanti* contiennent deux types de cellules glandulaires : les unes sont caractérisées par un ergastoplasme important et une grande charge en grains de sécrétion glycoprotidique, et subissent une remarquable évolution ; les cellules de la lentille, moins nombreuses, secrétent un produit qui diffuse dans les cellules lumineuses. Les deux types de secrétions sont riches en groupes — SH.

Les travaux de Mangold (1) et de Ohshima (2) sur l'organe photogène de *Maurolicus pennanti* Walbaum, ceux de von Lendenfeld (3), de Handrick (4), de Brauer (5), de Trojan (6), de Nusbaum-Hilarowicz (7), sur les organes lumineux de même type des *Sternoptychidæ* et des *Gonostomidæ* n'apportent que des données histologiques sur ces organes. La présente Note a pour but de préciser quelques aspects cytologiques et histochimiques de l'organe photogène de *Maurolicus pennanti*; nous avons pu en effet

capturer de nombreux exemplaires de ce Téléostéen bathypélagique lors de pêches nocturnes à la lumière dans la rade de Villefranche-sur-Mer, et pratiquer, dans d'excellentes conditions, des fixations variées.

A. *Les cellules lumineuses* emplissent entièrement le réservoir et le projecteur dont l'enceinte, formée en grande partie, par le réflecteur, est obturée ventralement par le corps lentiforme. Ces grandes cellules polygonales, à noyau central, sont caractérisées par :

1° Un important ergastoplasme, basal et périnucléaire; on y décèle, sur coupes à la paraffine, à côté d'un acide ribonucléique (coloration suivant Pappenheim-Unna avec contrôle par la ribonucléase), des groupements aldéhyde libres, révélables par le réactif de Schiff ou les sels de diazonium après action de la phénylhydrazine (Gofstein et col., 1949). La protéine résiduelle est en fait une glycoprotéine dont la composante glucidique a les caractères d'un mucopolysaccharide neutre (affinité pour l'hémalun, même après action de la ribonucléase). La composante protidique est riche en histidine (Landing et Hall, 1956), en tyrosine (Millon) et en groupements -SS- et -SH (Barnett et Seligman, 1954). La plupart des méthodes tinctoriales ne montrent aucune structure dans cet ergastoplasme; cependant, le complexe d'argent-héxaméthylènetrétamine de Gomori fait apparaître, dans certaines cellules, des filaments fortement argentaffines, souvent arbusculés, qui cernent les grains de sécrétion; la méthode de Pischinger a permis de retrouver ces filaments, colorés orthochromatiquement par le bleu de méthylène tamponné de pH 4,66 à pH 5,32.

2° Des grains de sécrétion de nature glycoprotidique. Beaucoup de leurs caractères histochimiques sont voisins de ceux de l'ergastoplasme : comme lui, ils recolorent le réactif de Schiff, après oxydation par l'acide de periodique (Hotchkiss-McManus), le tétra-acétate de plomb (Graumann), mais non après le bismuthate de sodium (Lhotka); certains contiennent des groupements aldéhyde libres; ils sont riches aussi en histidine, en tyrosine et particulièrement en groupes disulfures. Ils se distinguent de l'ergastoplasme par leur forte affinité pour les colorants acides et pour la fuchsine paraldéhyde (Gabe) après oxydation permanganique, performique ou peracétique.

Les grains de sécrétion évoluent considérablement du centre du réservoir à l'extrémité distale du projecteur; cette évolution porte sur la taille, le nombre et surtout la présence et les modifications de certaines structures. En effet, certains gros grains des cellules centrales contiennent, après fixation osmiée suivie ou non d'imprégnation osmique, un réseau osmiophile dont l'aspect et l'évolution rappellent celui d'un « réseau golgien », sans toutefois que l'on puisse l'homologuer à ce dernier organite. Après fixation par le liquide de Maximov, ce réseau est fortement Hotchkiss-positif. A l'opposé de ces grains, les grains des cellules distales du projecteur

montrent des figures progressives de lyse, dont un stade, probablement ultime, est marqué par la présence d'un ou de plusieurs cristalloïdes très réfringents, au sein des grains.

B. *Le corps lentiforme* est formé de cellules dont le rôle glandulaire a été pressenti par Mangold (1). Celles-ci sont disposées en tubes s'ouvrant vers les cellules lumineuses voisines; leur cytoplasme est entièrement parcouru par un fin maillage riche en ribonucléines pyroninophiles. Rarement, on trouve, outre le noyau, un organite sphérique, homogène, fortement basophile. Du glycogène est toujours présent dans le corps lentiforme (Hotchkiss-positif, négative par l'amylase), mais inégalement réparti d'une cellule à l'autre. Un cycle sécrétoire est aussi marqué par la charge variable en fines gouttelettes de sécrétion; leur ténuité et leur point isoélectrique (Pischinger) très proche de celui du réseau basophile rend difficile leur analyse histochimique; elles sont cependant indéniablement Hotchkiss-positives, et très riches en groupements sulfhydrilés.

Quelques traînées du produit de sécrétion du corps lentiforme semblent bien se retrouver dans les cellules lumineuses les plus distales, c'est-à-dire celles qui sont en contact avec le corps lentiforme et dont les grains de sécrétion sont les plus altérés. L'évolution centrifuge des cellules lumineuses traduit donc morphologiquement les étapes de la réaction bioluminеuse entre les grains de sécrétion d'une part et le produit de sécrétion de la zone lentiforme d'autre part.

(1) E. Mangold, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 119, 1907, p. 583-601.
(2) H. Ohshima, *J. Coll. Sc. Tokyo*, 27, 1911, p. 1-25.
(3) R. von Lendenfeld, *Challenger Rep. Zool.*, 22, 1887, p. 277-329.
(4) K. Handrick, *Zoologica, Stuttgart*, 13 (Heft 32), 1901, p. 1-68.
(5) A. Brauer, *Wiss. Ergebn. Valdivia*, Jena II, 15, 1908.
(6) E. Trojan, *S. B. Akad. Wiss. Wien.*, 124 (Abt I), 1915, p. 291-316.
(7) J. Nusbaum-Hilarowicz, *Résult. Camp. Sc. Monaco*, 58, 1920, 115 pages et 65, 1923, 100 pages.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e *et Institut océanographique, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE — *Étude de la structure des pentasaccharides des racines de* Lychnis dioïca. Note de MM. **Alf Wickström**, **Jean-Émile Courtois**, **Paul Le Dizet** et **André Archambault**, présentée par M. René Fabre.

Les racines de Lychnis renferment un mélange de deux pentasaccharides isomères de structure générale α.D-galactopyranosyl ($1 \rightarrow 6$) α.D-glucopyranosyl ($1 \rightarrow 2$)-β.D-fructofuranosyl ($x \rightarrow 1$) α.D-galactopyranosyl ($6 \rightarrow 1$) α.D-galactopyranoside. $x = 1$ dans le dérivé du lychnose et $x = 3$ dans le dérivé de l'isolychnose.

Les racines de *Lychnis dioïca* (Caryophyllacées) renferment un mélange de saccharides ([1]), ([2]). Leurs proportions respectives varient selon la période de végétation. Il existe deux tétrasaccharides isomères : le lychnose et l'isolychnose; la structure du lychnose ([3]) est celle d'un α.D-galactopyranosyl (1 → 6) α.D-glucopyranosyl (1 → 2) β.D-fructofuranosyl (1 → 1) α.D-galactoside.

Le lychnose, souillé d'isolychnose, fournit par méthylation, puis hydrolyse, une petite quantité d'un triméthylfructose provenant de cet isolychnose. Nous avons mis au point une méthode de microidentification du triméthyl-1.4.6-D fructose. Il réduit une molécule d'acide periodique pour donner du diméthyl, 2.4-méthoxyacétyl.3-D érythrose; ce corps est caractérisé par chromatographie ainsi que l'acide méthoxyacétique qu'il libère par hydrolyse partielle. Le corps obtenu à partir de l'isolychnose a été identifié à ce triméthyl-1.4.6-fructose; l'isolychnose possède donc la même structure générale que le lychnose, il n'en diffère que par une liaison (3 → 1) au lieu de (1 → 1) entre le fructose et le galactose.

Les racines de Lychnis contiennent deux pentasaccharides de propriétés de solubilité ou chromatographiques presque identiques; ils n'ont pu être séparés complètement l'un de l'autre. Ces corps dérivent respectivement du lychnose et de l'isolychnose par adjonction d'une molécule d'α-D galactose osidifiant la fonction alcool primaire du galactose relié au fructose. Le dérivé du lychnose est le plus abondant dans le mélange des pentasaccharides extraits des racines récoltées en automne comme l'indiquent les résultats suivants :

1. L'hydrolyse acide partielle du pentasaccharide d'automne par SO_4H_2 0,4 N à 37° rompt la liaison fructofuranosyle et scinde ainsi le pentasaccharide en deux fragments. Nous avons séparé par chromatographie circulaire sur papier : *a*. un disaccharide réducteur identifié au mélibiose par diverses propriétés, dont la formation de mélibiosazone; *b*. un trisaccharide réducteur dextrogyre, où le groupement réducteur appartient au fructose. Il libère par hydrolyse α-galactosidasique partielle du galactose et un corps migrant par chromatographie comme l'α-galactosido (1 → 1) fructose. L'étude de l'oxydation par l'acide periodique indique qu'il se comporte comme un α-D galactopyranosyl (1 → 6) α-D galactopyranosyl (1 → 1) fructose; l'oxydation fournit en particulier du formaldéhyde mais ne fournit pas d'acide glycolique libre; de l'acide glycolique est, par contre, libéré par hydrolyse du produit d'oxydation periodique.

2. Un échantillon de pentasaccharide d'automne a été soumis à une méthylation complète selon les méthodes classiques. Après hydrolyse nous avons séparé et isolé par chromatographie sur papier épais : 1° du tétraméthyl-2.3.4.6-D galactopyranose; 2° du triméthyl-2.3.4-D glucose et 3° du triméthyl-2.3.4-D galactose. Ces corps étaient dans les propor-

tions moléculaires approximatives de 2, 1, 1 selon les rendements de leur séparation chromatographique. Les aldohexoses méthylés ont été identifiés par leurs principales propriétés physiques et chimiques ([3]), en particulier la formation de leurs anilides cristallisées.

L'hydrolysat renferme, en outre, deux dérivés du fructose : 4° un peu moins d'une molécule de triméthyl-3.4.6-D fructose identifié par les mêmes méthodes que ce corps déjà obtenu à partir du lychnose (3); 5° une plus faible quantité d'une substance ayant la même mobilité chromatographique que le triméthyl-1.4.6-fructose; il a été identifié à ce dérivé par son oxydation periodique en diméthyl-2.4-méthoxyacétyl-3-D érythrose, lui-même hydrolysable avec libération d'acide méthoxyacétique qui a été également identifié.

([1]) A. Archambault, J.-E. Courtois, A. Wickström et P. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1121-1131.

([2]) J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Wickström, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1059-1065.

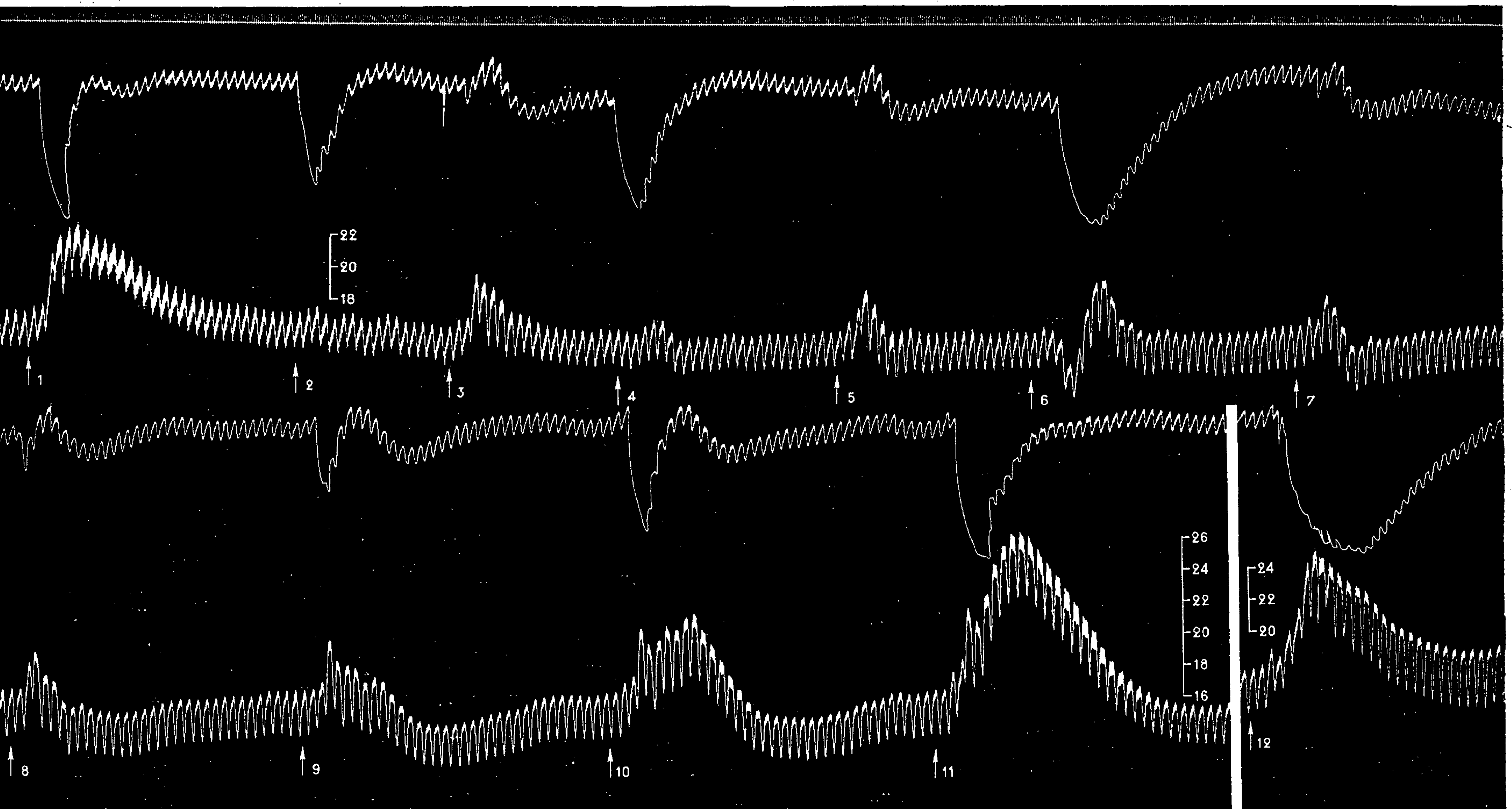
([3]) A. Wickström, J.-E. Courtois, P. Le Dizet et A. Archambault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1624.

(*Institut de Pharmacie d'Oslo-Blindern (Norvège) et Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques propriétés physiologiques du 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

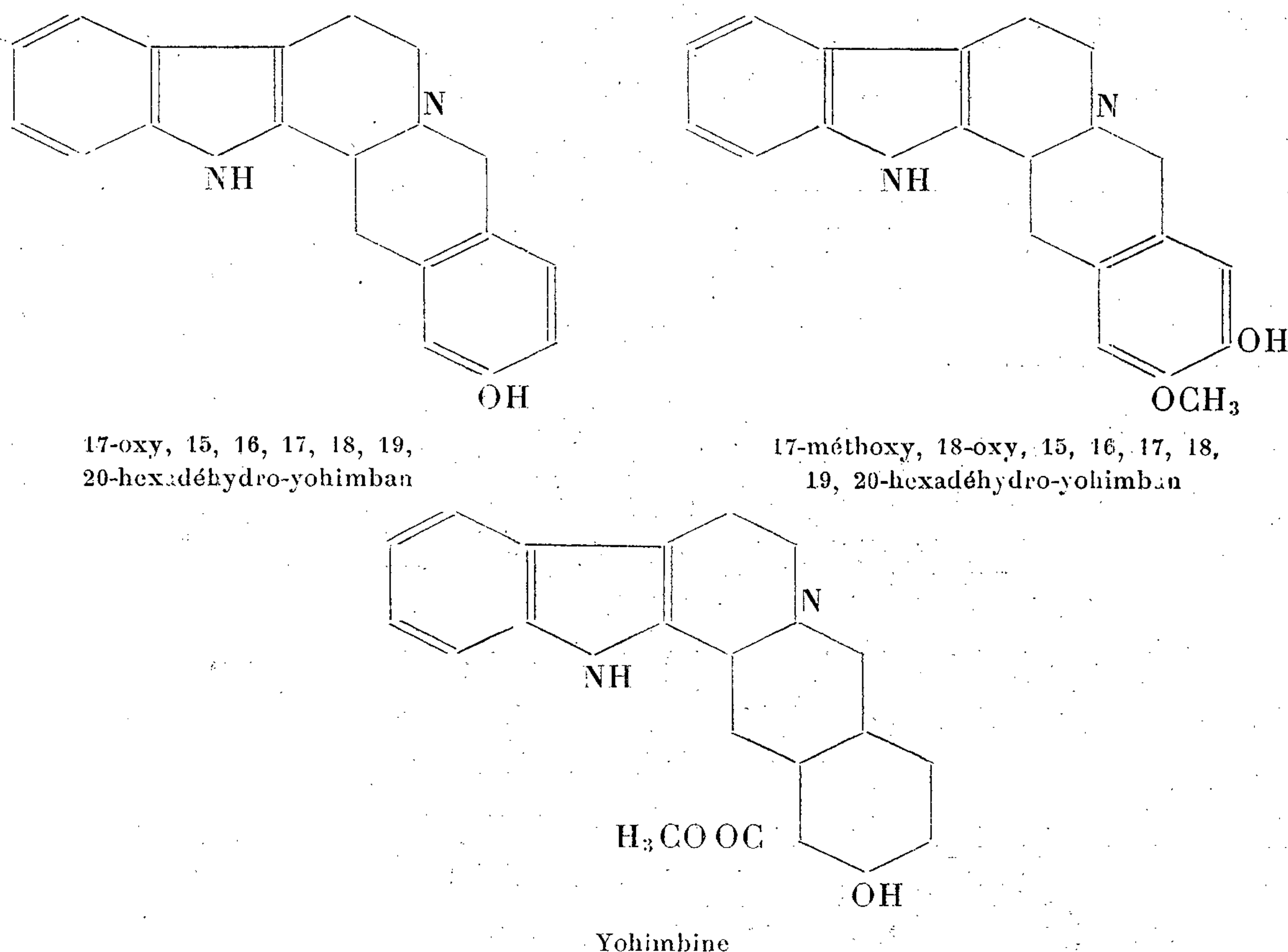
Dès 1939, nous avons montré ([1]) qu'une substance de synthèse qui venait d'être préparée par Hahn et Hänsel ([2]) et qui peut être considérée comme l'hexadéhydro-yohimbol ou mieux comme le 17-oxy, hexadéhydro-yohimban, devait être regardée comme le premier produit synthétique qui, s'apparentant chimiquement à la yohimbine, soit doué comme elle du pouvoir d'abaisser la pression artérielle et de paralyser le système nerveux sympathique.

Depuis lors, de nombreux dérivés de l'hexadéhydro-yohimban ont été réalisés d'abord par Hahn ([3]), puis récemment par Logemann ([4]). Ce dernier ayant mis à ma disposition une petite quantité de 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban, nous avons pu constater que si ce produit possède, comme celui que nous avions étudié précédemment une action sympathicolytique majeure évidente, il révèle, à dose suffisante, des effets hypertenseurs bien marqués alors que, à toutes les



Chien de 10,400 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg) bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle.
1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien.
On a injecté dans la séphane, en 1, 3, 5 et 7, 0,006 mg; en 8, 0,012 mg; en 9, 0,024 mg; en 10, 0,048 mg, enfin en 11, 0,096 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 0,52 mg; en 4, 1,4 mg; en 6; 2,8 mg; enfin en 12, 5,6 mg de chlorhydrate de 17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban dissous dans l'eau distillée tiède à raison de 1,4 mg/ml. Tracés réduits de 60 %.

doses où nous l'avons fait agir, le dérivé antérieurement essayé s'était montré hypotenseur.



17-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban

17-méthoxy, 18-oxy, 15, 16, 17, 18, 19, 20-hexadéhydro-yohimban

Yohimbine

Il suffit, en effet, d'examiner le tracé ci-joint pour s'assurer, d'une part qu'à la dose de 3,5 mg/kg, c'est-à-dire à une dose 10 fois plus forte que celle de yohimbine qui produirait un égal effet, le 17-méthoxy, 18-oxy, hexadéhydro-yohimban inverse nettement l'action hypertensive d'une dose appropriée d'adrénaline et même d'une dose de celle-ci 2 fois (aire d'hypotension, 372 mm^2; aire d'hypertension, 60 mm^2), et 4 fois (aire d'hypotension, 355 mm^2; aire d'hypertension, 120 mm^2) plus forte que la dose initiale, une dose 8 fois plus forte ne provoquant plus qu'une hypotension moins ample (aire d'hypotension, 252 mm^2) que l'hypertension (aire d'hypertension, 562 mm^2) une dose 16 fois plus forte se montrant presque exclusivement hypertensive, d'autre part que si, après injections de 0,5 mg et même de 1 mg par kilogramme de ce produit, on enregistre essentiellement une faible hypotension, après injection de 2 mg/kg, on obtient une réaction biphasique, hypotensive puis hypertensive, et après celle de 4 mg/kg une hypertension exclusive qui est bien marquée puisqu'elle élève la pression carotidienne de 176 à 253, soit de 77 mm de Hg.

(1) RAYMOND-HAMET, *Bull. Acad. Méd.*, 121, 1939, p. 274.

(2) G. HAHN et H. WERNER, *Liebig's Ann. Chem.*, 520, 1935, p. 123.

(3) G. HAHN et A. HANSEL, *Ber. d. D. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 2192.

(4) W. LOGEMANN, L. CAPRIO, L. ALMIRANTE et A. MELI, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1952 et 89, 1956, p. 1043.

PHARMACODYNAMIE. — *Liaison éthylénique et toxicité. Études sur le dihydroanéthole et le dihydrosafrole.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. René Fabre.

L'hydrogénation de la double liaison allylique ou propénylique des anétholes, du pseudoanéthole, de l'estragole et des isosafroles en dihydroanéthole et dihydrosafrole diminue considérablement la toxicité proximale mais n'assure pas la suppression de la toxicité distale; les épreuves à brève échéance avaient laissé passer inaperçue cette évolution de l'agressivité.

Des souris de 20 ± 1 g, mâles ou femelles non gravides, ont reçu par voie intrapéritonéale une injection unique d'une solution à 10 % dans l'huile d'olive neutralisée de dihydroanéthole et de dihydrosafrole. Les animaux ont été observés pendant 30 jours.

Les effets de toxicité proximale ([1]) sont très silencieux pour le dihydroanéthole qui détermine d'emblée prostration et torpeur; ils sont plus apparents pour le dihydrosafrole qui provoque des tremblements intenses et parfois même quelques spasmes convulsifs. Les effets de toxicité distale ([1]) sont marqués par une cachexie progressive, plus rapidement établie avec le dihydrosafrole qu'avec le dihydroanéthole.

Les tableaux ci-contre résument les résultats acquis sur un ensemble de 490 animaux.

Si l'on admet, d'une manière très générale, que la saturation des doubles liaisons d'une chaîne carbonée se solde par une diminution de la toxicité moléculaire, rares sont les documents qui précisent dans quelle mesure exacte s'exerce cette détoxication. Or, nous avons déjà étudié suivant la même technique la toxicité des anétholes et de l'estragole ([2]), du pseudoanéthole ([3]), des isosafroles et du safrole ([4]); de l'homogénéité des résultats acquis, il est permis de dégager une remarque d'intérêt général.

L'hydrogénation des chaînes allyliques ou propényliques considérées se traduit bien par une diminution de la toxicité, surtout nette dans la série de l'anéthole. Mais l'importance de cette détoxication, considérable dans l'immédiat, s'atténue notablement à échéance différée : les temps de crise sont allongés pour les dérivés propyliques, dont les doses infraléthales ([1]) sont nettement inférieures aux doses maximales jamais mortelles à brève échéance; seul échappe à cette remarque le safrole, dont l'agressivité pour la Souris se singularise d'ailleurs par bien des points, en particulier par l'écart entre les doses maximales jamais mortelles et minimales toujours mortelles, anormalement élevé pour toutes les échéances d'observation considérées.

Sans amoindrir l'intérêt de la règle formulée par Lœw, les observations que nous rapportons incitent à prolonger la durée des épreuves de toxicité

toutes les fois que l'agressivité étudiée est sous la dépendance de l'hydrogénation d'une double liaison; car si l'hydrogénation peut réduire ou supprimer les effets toxiques immédiats, elle peut laisser subsister une agressivité à manifestations tardives redoutables, l'abolition de la toxicité proximale ne garantissant pas la suppression de la toxicité distale.

Pourcentage de mortalité.

Doses (g/kg).	Durée des épreuves. Heures. 8.	10.	12.	18.	24.	Jours. 2.	3.	4.	6.	7.	10.
Série du dihydroanéthole.											
0,75.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,50.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,75.......	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10
2,00.......	0	0	0	0	0	20	20	20	20	30	30
2,25.......	0	0	10	10	10	20	50	50	50	50	50
2,50.......	0	0	0	0	10	40	70	70	70	70	70
3,00.......	0	0	0	10	20	20	50	80	90	90	90
3,25.......	0	0	10	20	20	30	40	70	80	80	80
3,50.......	0	0	0	30	30	60	70	70	70	90	90
3,75.......	0	10	20	20	20	40	50	70	100	100	100
4,00.......	0	20	30	30	30	100	100	100	100	100	100

Doses (g/kg).	Heures. 12.	18.	24.	36.	Jours. 2.	3.	4.	5.	6.	7.	10.
Série du dihydrosafrole.											
1,00.......	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,25.......	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
1,50.......	0	0	0	0	10	10	10	10	10	20	20
1,75.......	0	0	10	10	20	20	30	30	30	40	40
2,00.......	0	0	0	10	10	30	30	30	30	30	30
2,25.......	0	10	20	20	20	30	40	50	50	50	50
2,50.......	0	10	10	10	30	50	50	50	50	60	60
2,75.......	0	0	20	20	50	50	70	70	80	80	80
3,00.......	0	0	20	20	30	50	80	90	90	90	90
3,25.......	0	10	10	30	50	80	90	100	100	100	100
3,50.......	0	10	40	70	100	100	100	100	100	100	100
4,00.......	0	0	30	50	100	100	100	100	100	100	100

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.

(2) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1465.

(3) F. CAUJOLLE, P. COUTURIER et D. MEYNIER, *Congrès de la Pharmacie latine*, Pavie, 21 mai 1958.

(4) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1413.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur le dosage spectrophotométrique du virus de la Mosaïque du Tabac dans des cultures de tissus de Tabac*. Note (*) de M. **Léon Hirth**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A l'occasion du titrage du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) se multipliant dans des cultures de tissus de Tabac, une substance ultracentrifugeable a été mise en évidence dans les colonies de tissus tant virosés que non virosés. La présence de cette substance impose une adaptation de la technique spectrophotométrique pour le titrage du V. M. T. des cultures.

Dans une précédente Note [1] nous avons décrit la purification par ultracentrifugation du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) extrait de plantes virosées et son dosage spectrophotométrique. Nous avions vérifié, au cours de nos mesures, que les feuilles de Tabacs sains, traitées comme si elles étaient virosées, ne donnaient pas de culot d'ultracentrifugation visible; les suspensions obtenues ne présentaient aucune absorption dans l'ultraviolet à 2 650 Å. Nous avons utilisé ces mêmes procédés pour le titrage du V. M. T. présent dans des cultures de tissus accoutumés de Tabac [2]. Mais, si l'on traite des colonies de tissus non virosés comme si elles l'étaient, on obtient des culots d'ultracentrifugation non négligeables. Ceux-ci, remis en suspension dans l'eau distillée, donnent naissance à une suspension opalescente qui possède un pouvoir absorbant sensible dans l'ultraviolet à 2 650 Å. Cette substance peut donc, dans ce cas, interférer avec le virus et en fausser l'évaluation.

Au cours d'essais préliminaires, la substance en question s'est révélée ne pas contenir de phosphore et posséder de faibles quantités d'azote. Il est peu probable qu'il s'agisse d'une mucoprotéine : le spectre d'absorption (*fig.* 1) ne présentant pas de pic caractéristique à 2 800 Å. Au cours d'une cinquantaine de mesures, nous avons évalué, en son équivalent pondéral de V. M. T., la teneur des colonies de tissus non virosés en cette substance et nous avons trouvé en moyenne 64 μg par gramme de poids frais. Les variations de la teneur des colonies en cette substance sont faibles au cours de la croissance. On a toutes raisons de croire que la substance en question existe aussi dans les cultures virosées; en effet, la figure 1 montre que le spectre d'absorption dans l'ultraviolet des suspensions provenant de cultures virosées est à la fois différent de ceux de la substance signalée (substance X) et du V. M. T. des feuilles. Cette différence suggère à la fois la présence du virus et celle de la substance X.

Dans ces conditions, on mesure par spectrophotométrie, à la fois la teneur des colonies de tissus en substance X et en virus; il faut donc retrancher des valeurs obtenues, la teneur en substance X évaluée en son équivalent en V. M. T.

Il nous a alors paru nécessaire de vérifier le degré de correspondance existant entre l'évaluation spectrophotométrique du virus des cultures et son titrage par d'autres procédés. Nous avons tout d'abord utilisé la sérologie. A cette fin, on a extrait le V. M. T. de 12,5 g de tissus accoutumés de Tabacs virosés, cultivés *in vitro* pendant 35 jours; on a procédé de même pour 12,5 g de tissus de feuilles de Tabacs virosés depuis trois mois.

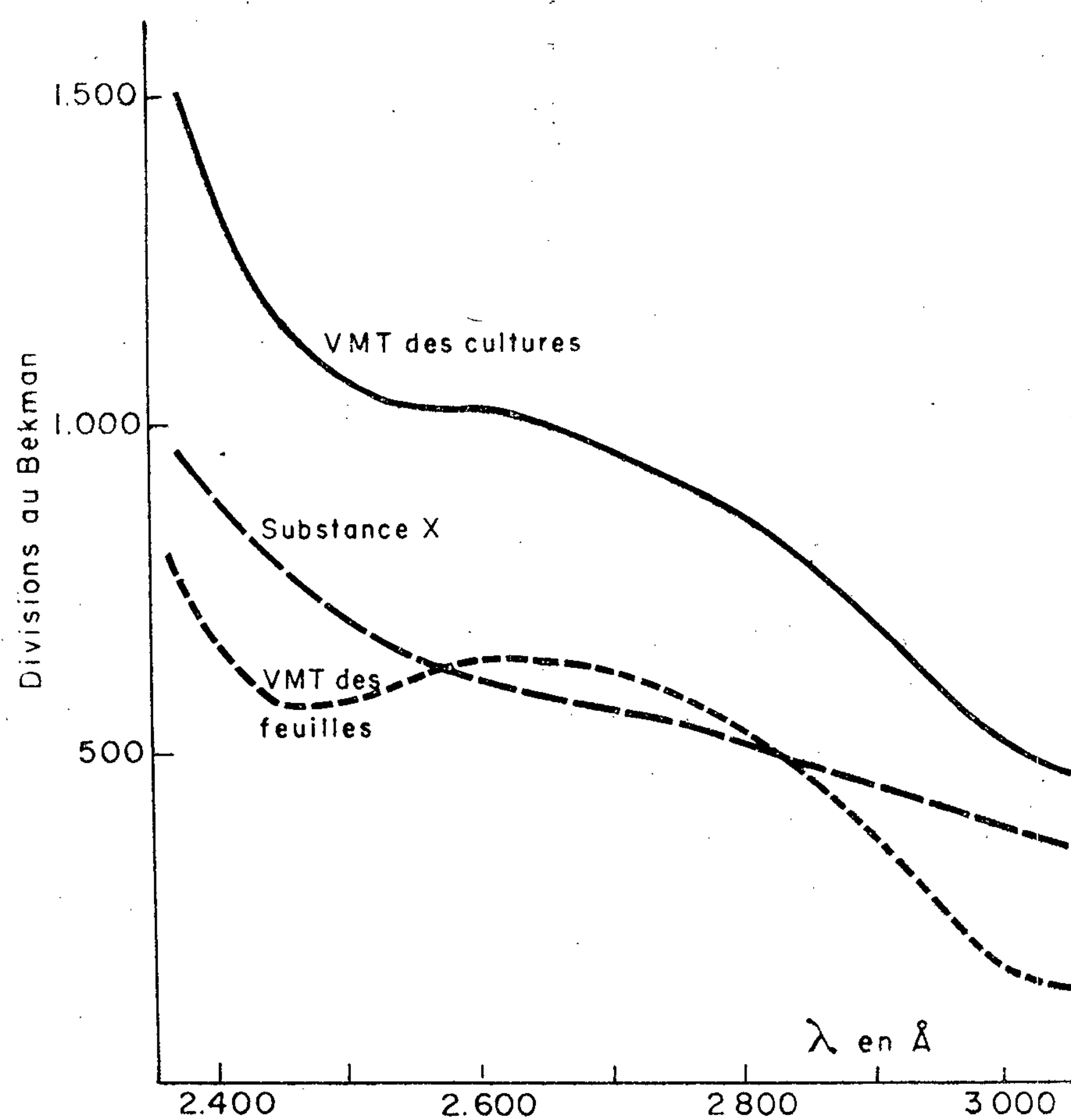


Fig. 1. — Spectres d'absorption comparés du V. M. T. des feuilles (dilué), du V. M. T. des cultures et de la substance ultracentrifugeable extraite des cultures non virosées.

L'évaluation spectrophotométrique, en tenant compte de la correction pour les cultures de tissus, a donné 63,5 mg pour les feuilles et 1,620 mg pour les cultures, soit une teneur en virus 38 fois plus grande pour les feuilles que pour les cultures. A partir des suspensions obtenues, un titrage sérologique a été réalisé. Le virus des feuilles a été préalablement dilué cinq fois et la dilution maximale pour laquelle on a encore obtenu un précipité a été de 1/256, alors qu'elle n'a été que de 1/32 pour le V. M. T. des cultures; il en résulte que, par cette méthode, les feuilles contiennent 40 fois plus de virus que les cultures. Les deux méthodes sont donc en accord et la substance mise en évidence ne semble pas gêner la formation du complexe antigène-anticorps.

L'influence de la substance X sur la formation, par le V. M. T., des lésions locales sur *N. glutinosa* a été également étudiée. Dans ce but, la

substance X a été extraite par ultracentrifugation de cultures de tissus de Tabac non virosés poussant dans les conditions habituelles (²); elle a été remise en suspension dans l'eau distillée et mélangée volume à volume à une suspension de V. M. T. purifié, extrait de feuilles de Tabacs virosés, et faiblement concentrée. Le témoin est constitué par un volume de la suspension de virus additionné d'un volume d'eau distillée. Le pouvoir infectieux des suspensions a été évalué par la méthode des lésions locales obtenues sur *N. glutinosa*. Dans ces conditions, le nombre des lésions obtenues avec la suspension traitée est toujours plus élevé que celui obtenu avec la suspension témoin. Le titrage biologique du V. M. T. des cultures est donc faussé par la présence de la substance ultracentrifugeable étudiée. La méthode spectrophotométrique de titrage du V. M. T. qui est précise et commode, peut donc, moyennant certaines précautions, s'appliquer au titrage du V. M. T. extrait des cultures de tissus de Tabac.

(*) Séance du 17 novembre 1958.
(¹) L. Hirth, R. Galzy et P. Slizewicz, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 258.
(²) L. Hirth, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1795.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.*)

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er DÉCEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale qu'à titre exceptionnel, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 10 décembre, au lieu du lundi 8, afin que les Membres de l'Académie, qui le désireraient, puissent assister, le lundi, à la Séance annuelle des prix de l'Académie des Sciences morales et politiques.

Notice nécrologique sur Henri Perrier de la Bâthie, *Correspondant de l'Académie,* par M. **Henri Humbert**.

Henri Perrier de la Bâthie, Correspondant de l'Académie des Sciences, est décédé à Chambéry le 2 octobre 1958, dans sa 86e année.

Savoyard de vieille souche, il représentait l'un des exemples les plus remarquables d'autodidacte parvenu à une renommée incontestée de naturaliste au sens le plus large du terme. Comme notre regretté confrère Emmanuel de Margerie, il eût pu écrire en tête de sa Notice *Titres et Travaux* : « je ne suis jamais allé à l'école et je ne suis même pas bachelier... ». Mais sa famille lui avait fait donner, par des professeurs particuliers, une solide culture classique, et sa formation de naturaliste — j'insiste sur ce mot, car il ne fut pas seulement un grand botaniste, nous le verrons dans un instant — remonte à l'époque où, jeune garçon, il parcourait les montagnes du pays natal en compagnie de son oncle le baron Eugène Perrier de la Bâthie, auteur d'un *Catalogue raisonné des plantes vasculaires de Savoie*, Ouvrage resté classique, qui devançait la plupart des travaux régionaux de phytogéographie.

L'indépendance de son caractère, l'impératif désir de s'affranchir d'un cadre trop restreint à son gré, le poussèrent à devancer l'appel au service militaire pour s'engager à 18 ans dans le corps expéditionnaire du Tonkin contre les « Pavillons noirs ». Ce fut là son premier contact avec la nature tropicale. Simple soldat, il réussit, malgré de multiples difficultés, à constituer, au cours de cette campagne, un herbier assurément riche en nouveautés, qui fut malheureusement perdu au cours d'un naufrage.

En 1896, l'expédition de Madagascar allait lui donner, cette fois comme civil, l'occasion d'un nouveau départ. Il s'y rendait à titre privé, et, pour assurer sa subsistance, il se fit prospecteur minier à une époque où la décou-

verte de quelques pépites d'or au pays Sakalava avait fait naître des espoirs tôt déçus : ce n'était qu'un mirage et Perrier se tourna alors vers la culture du Riz, moins spéculative, mais plus sûre. Il y trouva les moyens indispensables pour atteindre son objectif : l'exploration scientifique, tant botanique que géologique, voire entomologique, de la Grande Ile dans ses territoires alors les moins connus à cet égard.

Il allait y vivre 35 ans, n'interrompant de loin en loin son séjour — ou plutôt ses multiples itinéraires — que pour passer quelques mois en France, en partie à Saint-Pierre-d'Albigny où vivaient ses deux sœurs, en partie au Muséum pour assurer les contacts indispensables avec le laboratoire de Phanérogamie et les botanistes qui collaboraient avec lui dans l'étude de ses récoltes; en partie à Marseille pour les mêmes raisons. A partir de 1931 il revint se fixer en France. C'était l'année où, au Muséum, le signataire de ces lignes avait succédé au Professeur Lecomte. Une collaboration de plus en plus étroite pouvait ainsi s'établir et permettre de lancer, en 1936, la publication de la *Flore de Madagascar et des Comores*, copieusement illustrée, dont près de 6 000 pages ont déjà paru, soit environ les 3/5e de l'ensemble prévu; il en a rédigé lui-même à peu près 3 500 pages.

Le nombre des publications botaniques de Henri Perrier de la Bâthie atteint plusieurs centaines. Elles comprennent de nombreux Mémoires constituant des révisions entièrement originales de maintes familles, dont quelques-unes des plus importantes de cette flore.

Parmi ces publications, il convient de faire une place à part à l'Ouvrage intitulé : *La Végétation malgache*, paru en 1923 : c'est la première étude qui ait révélé les caractères essentiels de cette végétation, sa distribution phytogéographique et sa richesse floristique, et surtout l'opposition fondamentale entre la végétation autochtone et les « formations » secondaires dues à l'action directe ou indirecte de l'homme (défrichements, incendies périodiques), rectifiant des erreurs majeures de la littérature botanique antérieure relative à ces questions. Ses vues se sont depuis lors révélées valables pour la plupart des pays intertropicaux.

Plus tard, il a publié une *Biogéographie des plantes de Madagascar*, petit Ouvrage qui constitue un document essentiel sur les caractères et l'origine de la flore malgache.

Il a été fait allusion plus haut à l'œuvre géologique et minéralogique de M. Perrier de la Bâthie. La place manque pour l'évoquer ici de façon quelque peu détaillée. Il suffira à cet égard de rappeler l'éloge qu'en a fait l'éminent Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences Alfred Lacroix dans sa magistrale *Minéralogie de Madagascar*, et dans la Notice lue par celui-ci en la séance annuelle du 19 décembre 1938.

H. Perrier de la Bâthie avait été, depuis son retour en France, nommé Maître de Recherches, puis Directeur de recherches au C. N. R. S.

De nombreux botanistes ont eu recours à lui à ce titre, et ont profité de ses directives et de ses conseils toujours bienveillants pour les jeunes chercheurs.

Il avait reçu à diverses reprises le témoignage de l'intérêt que l'Académie portait à ses travaux (Prix Estrade Delcros, 1919; Le Conte, 1940; Carrière, 1946; Général Muteau, 1947). Il était Chevalier de la Légion d'honneur depuis 1923.

Par l'ensemble de son œuvre, fruit d'une activité inlassable, il aurait pu, comme l'y poussait Alfred Lacroix, solliciter le titre de Membre non résidant de notre Académie. Sa modestie, son horreur des démarches à titre personnel, ne l'ont pas permis. Il n'en restera pas moins hautement estimé dans cette illustre maison, comme l'un de ceux qui ont le plus contribué au développement des connaissances touchant l'un des territoires les plus captivants de la planète pour quiconque s'intéresse aux sciences de la nature.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Équations différentielles périodiques.*

Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Construction de domaines G_1 à configuration de plus en plus complexe. Un système de deux équations différentielles, périodiques par rapport aux inconnues et à la variable indépendante, définit des trajectoires sur le tore à trois dimensions dans l'espace à quatre. Chaque tore à deux dimensions, méridien du précédent, se transforme périodiquement en lui-même. Ces automorphismes sont représentés par les domaines G_1.

Ma dernière Note annonçait les exemples que je vais présenter de domaines G_1.

Dans le plan $P_1(z=1)$ le domaine G_1 est décrit par l'extrémité $N_1(x_1, y_1, 1)$ de l'arc $t^1(N_0)$ $(0 \leqq z \leqq 1)$ sur la trajectoire $t(N_0)$; $N_0(x_0, y_0, 0)$ parcourt le carré G_0 de sommets $A_0B_0D_0C_0[A_0(0, 0),\ D_0(1, 1)]$. Je rappelle que $t(N_0)$ intègre un système $dx/dz = F_1(x, y, z)$, $dy/dz = F_2(x, y, z)$, F_1 et F_2 ayant la période 1 en x, y, z; $A_1(\xi_1, \eta_1, 1)$ correspond à A_0. Nous rapporterons le plan P_1 aux axes A_1u_0, A_1v_0, si $u_0 = x_1 - \xi_1$, $v_0 = y_1 - \eta_1$; G_1 est limité par les lignes λ_1, λ'_1, congruentes selon $(0, 1)$, joignant A_1 à B_1, C_1 à D_1, et par μ_1, μ'_1, congruentes par $(1, 0)$, joignant A_1 à C_1, B_1 à D_1.

Les domaines G_1 figurent des transformations topologiques du tore à deux dimensions $C^2(0)$ en lui-même. La complexité croissante et illimitée des types de domaines G_1 définis ci-après donnera une idée de la diversité des cas possibles.

1. A la ligne λ_1 imprimons toutes les translations $(r, 0)$, parallèles à A_1u_0. En vertu du principe (p) les lignes obtenues sont disjointes les unes des autres, sauf par leurs extrémités $(r, 0)$. Leur réunion forme une ligne simple Λ_1 indéfinie (de $u_0 - \infty$ à $u_0 + \infty$), invariante par les translations $(r, 0)$, disjointe de ses translatées par $(0, q)$ $(|q|$ entier $\geqq 1)$. La translatée de Λ_1 par $(0, 1)$ donne Λ'_1 dont λ'_1 est l'arc C_1D_1. Entre Λ_1 et Λ'_1 s'étend une région V; μ_1 et

μ'_1 sont dans V, sauf par leurs extrémités A_1, C_1 et B_1, D_1. Toute ligne tracée dans V est disjointe de ses translatées par (r, q) si $|q| \geqq 1$. Elle satisfera au principe (p) si elle est disjointe de ses translatées par (r, o).

Pareillement, imprimons à μ_1 et à μ'_1 toutes les translations (o, q) parallèles à $A_1 v_0$. Nous obtenons, par les réunions respectives, deux lignes simples Ω_1, Ω'_1, indéfinies (de $v_0 - \infty$ à $v_0 + \infty$), disjointes entre elles, et aussi de toutes les autres translatées par (r, o). Entre Ω_1 et Ω'_1 s'étend une région W dans laquelle se trouvent λ_1 et λ'_1 sauf par leurs extrémités A_1, B_1 et C_1, D_1. Toute ligne tracée dans W satisfera au principe (p) si elle est disjointe de ses translatées (o, q).

2. Nous allons définir une suite de domaines $G_{1,i} (i \geqq o)$. arrêtés à tel rang i que nous voudrons, et dont chacun se déduisant du précédent, en complique énormément la configuration.

$G_{1,0}$ sera le carré $A_1 B_1 D_1 C_1$ dont $\lambda_{1,0}$, ..., $\mu'_{1,0}$ sont les côtés.

$G_{1,i}$ est limité par $\lambda_{1,i}$, ..., $\mu'_{1,i}$, ces lignes ayant toujours leurs extrémités fixées aux sommets A_1, B_1, D_1, C_1 de $G_{1,0}$.

Relativement au domaine $G_{1,i}$ nous attachons à tout point (x_1, y_1) du plan P_1 deux nombres coordonnés u_i, v_i, uniques de chaque sorte. A $(x_1 + r, y_1 + q)$ correspondent $u_i + r$, $v_i + q$, en sorte que pour définir u_i, v_i dans tout le plan, il suffit de les connaître dans le champ ($o \leqq (u_i$ et $v_i) \leqq 1$), qui constituera le domaine $G_{1,i}$; u_0, v_0 sont les coordonnées cartésiennes déjà introduites.

$$u_i = o \quad \text{sur } \mu_{1,i} \quad (= 1 \text{ sur } \mu'_{1,i}); \qquad v_i = o \quad \text{sur } \lambda_{1,i} \quad (= 1 \text{ sur } \lambda'_{1,i}).$$

Soient $\Delta_i(u_i)$ et $Z_i(v_i)$ respectivement les lignes où les coordonnées spéciales restent constantes et valent u_i, v_i (quelconques, de $-\infty$ à $+\infty$). Ce sont des lignes simples, respectivement invariantes par les translations (o, 1) (comme Ω_1) et (1, o) (comme Λ_1).

$G_{1,i}$ découpe sur $\Delta_i(u_i)$ pour $o \leqq u_i \leqq 1$, sur $Z_i(v_i)$ pour $(o \leqq v_i \leqq 1)$ des arcs $\delta_i(u_i)$, $\zeta_i(v_i)$ ayant respectivement leurs extrémités sur $\lambda_{1,i}(v_i = o)$, $\lambda'_{1,i}(v_i = 1)$ et sur $\mu_{1,i}(u_i = o)$, $\mu'_{1,i}(u_i = 1)$; $\lambda_{1,i} = \zeta_i(o)$; $\lambda'_{1,i} = \zeta_i(1)$; $\mu_{1,i} = \delta_i(o)$; $\mu'_{1,i} = \delta_i(1)$.

Pour se représenter les transformations correspondantes du tore $C^2(o)$ en lui-même, il faut réunir en un seul tous les points congruents du plan P_1. Chaque ligne $\delta_i(u_i)$ (et μ_1, μ'_1). $\zeta_i(v_i)$ (et λ_1, λ'_1) représente un contour fermé simple, déformation d'un méridien et d'un parallèle de $C^2(o)$; les Δ_i (et Ω_1, Ω'_1), Z_i (et Λ_1, Λ'_1) étant ces contours décrits une infinité de fois; $\delta_i(o)$ ($\equiv \mu_{1,i}$) et $\delta_i(1)$ ($\equiv \mu'_{1,i}$), $\zeta_i(o)$ ($\equiv \lambda_{1,i}$) et $\zeta_i(1)$ ($\equiv \lambda'_{1,i}$), représentent le même méridien, le même parallèle, déformés. Quand les $G_{1,i}$ se compliquent, on cesse s'imaginer facilement ce transfert de figures du plan P_1 au tore simple $C^2(o)$. A ceux qui voudraient réaliser physiquement ces tracés on devrait conseiller d'utiliser, soit en sa réalité, soit en moulage, une énorme chambre à air destinée à un bandage pour camion lourd.

3 Comment passons-nous de $G_{1,i}$ à $G_{1,i+1}$? Alternativement nous changeons tantôt les $\lambda_{1,i}$, $\lambda'_{1,i}$, conservant les $\mu_{1,i}$, $\mu'_{1,i}$, tantôt les $\mu_{1,i}$, $\mu'_{1,i}$, conservant les

$\lambda_{1,i}$, $\lambda'_{1,i}$. Mais nous ne nous bornons pas à définir le contour de $G_{1,i+1}$ à partir de celui de $G_{1,i}$. Nous devons donner les nombres coordonnés u_{i+1}, v_{i+1} de tout point du plan P_1 en fonction des u_i, v_i. Nous introduisons des fonctions $f_i(t)$ vérifiant $f_i(t+1)=f_i(t)$ et $f_i(0)=0$, continues, à cela près quelconques, de signe constant ou variable. Si nous voulons réaliser une figuration la plus simple possible, nous prendrons $f_i(t)=P(t, k_i)=k_i \sin^2 \pi t$; k_i indépendant de t, est soit positif, soit négatif. L'entier q_i défini par $q_i - 1 < |k_i| \leqq q_i$ aura son rôle à jouer.

1° *i pair* ($\geqq 0$). Nous faisons $u_{i+1}=u_i$; $v_{i+1}=v_i - f_{i+1}(u_i)$ donc $\mu_{1,i+1}\equiv\mu_{1,i}$; $\lambda_{1,i}$ et $\lambda'_{1,i}$ s'effacent et sont remplacés par $\lambda_{1,i+1}$ $[v_i=f_{i+1}(u_i)]$ et $\lambda'_{1,i+1}[v_i=f_{i+1}(u_i)+1]$ $(0 \leqq u_i \leqq 1)$. Ces lignes sont situées dans la bande W_i limitée par $\Delta_i(0)\equiv\Omega_{1,i}$ et $\Lambda_i(1)\equiv\Omega'_{1,i}$;

$$\Delta_{i+1}(u_{i+1})\equiv\Delta_i(u_i) \qquad \text{pour} \quad u_{i+1}=u_i.$$

La différence $v_i - v_{i+1} = f_{i+1}(u_i)$ reste constante sur $\Delta_i(u_i)$, mais varie avec cette ligne; $\delta_{i+1}(u_{i+1})$ est, pour $u_i=u_{i+1}$, l'arc de $\Delta_i(u_i)$ compris entre le point où $\Delta_i(u_i)$, parcouru dans le sens des v_i croissants, rencontre $\lambda_{1,i+1}(v_{i+1}=0)$ et le point [congruent par $(0,1)$] où $\Delta_i(u_i)$ rencontre $\lambda'_{1,i+1}(v_{i+1}=1)$.

Les points des arcs $\delta_{j+1}(u_{i+1})$ où v_{i+1} prend une même valeur (comprise entre 0 et 1) forment l'arc $\zeta_{i+1}(v_{i+1})$. Celui-ci naît (pour $u_{i+1}=0$) et s'arrête (pour $u_{i+1}=1$) sur $\mu_{1,i}\equiv\mu_{1,i+1}$ et $\mu'_{1,i}\equiv\mu'_{1,i+1}$, comme $\zeta_i(v_i)$ pour $v_i=v_{i+1}$, et aux mêmes points [congruents par $(1,0)$], d'après $f_{i+1}(0)=0$.

2° *i impair*. — Nous faisons : $u_{i+1}=u_i - f_{i+1}(v_i)$; $v_{i+1}=v_i$; $\lambda_{1,i}$, $\lambda'_{1,i}$ restent inchangés. $\lambda_{1,i+1}$, $\lambda'_{1,i+1}$ leur sont identiques; $\mu_{1,i}$ et $\mu'_{1,i}$ s'effacent et sont remplacés par $\mu_{1,i+1}$ $[u_i=f_{i+1}(v_i)]$ et $\mu'_{1,i+1}[u_i=f_{i+1}(v_i)+1]$. Ces lignes sont situées dans V_i, bande comprise entre $\Lambda_{1,i}\equiv Z_i(0)$ et $\Lambda'_{1,i}=Z_i(1)$; $Z_{i+1}(v_{i+1})\equiv Z_i(v_i)$ pour $v_i=v_{i+1}$. Sur cette ligne $u_i - u_{i+1}=f_{i+1}(v_i)$ a une valeur constante, dépendant de v_i seul. $\zeta_{i+1}(v_{i+1})$ est l'arc de $Z_i(v_i)$ limité par les points de rencontre de cette ligne avec $\mu_{1,i+1}(u_{i+1}=0)$ et $\mu'_{1,i+1}(u_{i+1}=1)$.

$\delta_{i+1}(u_{i+1})$, formé des points des $\zeta_{i+1}(v_{i+1})$ où u_{i+1} prend une valeur constante $[u_i=f_{i+1}(v_i)+u_{i+1}]$, et $\delta_i(u_i)$ pour $u_i=u_{i+1}$, naissent et s'arrêtent aux mêmes points [congruents par $(1, 0)$] sur $\lambda_{1,i+1}\equiv\lambda_{1,i}$, $(v_i=v_{i+1}=0)$, sur $\lambda'_{1,i+1}\equiv\lambda'_{1,i}(v_i=v_{i+1}=1)$, d'après $f_{i+1}(0)=0$.

Pour imaginer la génération successive des $G_{1,i}$, regardons les lignes $\lambda_{1,i}$, $\mu_{1,i}$ comme des fils composés d'une matière inélastique, non ruptible, indéfiniment extensible. Ces fils sont invariablement attachés à leurs deux extrémités, A_1 et B_1 pour $\lambda_{1,i}$, A_1 et C_1 pour $\mu_{1,i}$. Ils dessinent des poches, se poussant dans les régions V ou W où elles peuvent se propager. Bien entendu, toute déformation d'une ligne $\lambda_{1,i}$ ou $\mu_{1,i}$ est reproduite automatiquement par $\lambda'_{1,i}$, $\mu'_{1,i}$ et toutes leurs congruentes.

Nous pourrons supposer les figures tracées avec $f_i=P(t, k_i)$; k_i sera pour une même parité de i alternativement pair et impair.

4. Considérons $G_{1,1}$. Ici $u_1 = u_0$, $v_1 = v_0 - f(u_0)$. Les segments $A_1C_1 \equiv \mu_{1,1} \equiv \mu_{1,0}$ et $B_1D_1 \equiv \mu'_{1,1} \equiv \mu'_{1,0}$ bordent $G_{1,1}$ comme $G_{1,0}$; $\lambda_{1,1}[v_0 = f_1(u_0)]$ et $\lambda'_{1,1}[v_0 = f_1(u_0) + 1]$ s'étendent dans la bande W_0 comprise entre les droites indéfinies $u_0 = 0$ [qui est $\Omega_{1,1} \equiv \Delta_1(0) \equiv \Delta_0(0)$] et $u_0 = 1$ [$\Omega'_{1,1} \equiv \Delta_1(1) \equiv \Delta_0(1)$]. Avec $f_1(t) = P(t, k_1)$, $G_{1,1}$ est poussé vers le haut ($v_0 > 0$) si $k_1 > 0$, vers le bas ($v_0 < 0$) si $k_1 < 0$;

$\lambda_{1,1}$ forme une arche de hauteur k_1; $G_{1,1}$ empiète sur $q_1 + 1$ carrés congrus à $G_{1,0}$; $\delta_1(u_1)$ est le segment parallèle à A_1C_1, d'abscisse u_1 et limité par $\lambda_{1,1}$ et $\lambda'_{1,1}$. La ligne $Z_1(v_1)$ est la translation euclidienne $(0, v_1)$ de $\Lambda_{1,1}$; $\zeta_1(v_1)(0 \leqq (u_1, v_1) \leqq 1)$ va, comme $\zeta_0(u_0)$ pour $v_0 = v_1$, du point $(0, v_0)$ sur A_1C_1 ($\equiv \mu_{1,0}$) au point $(1, v_0)$ sur B_1D_1 ($= \mu'_{1,0}$); $\zeta_0(v_0)$ était le segment rectiligne joignant ces deux points.

$\Lambda_{1,1}$ et $\Lambda'_{1,1}$ forment deux séries d'arches égales à $\lambda_{1,1}$, se joignant par leurs pieds (sur $v_0 = 0$ et sur $v_0 = 1$). La région V_1 qui les sépare est remplie par les $Z_1(v_1)$ pour $0 \leqq v_1 \leqq 1$.

5. Passons à $G_{1,2}$. Ici $v_2 = v_1$; $u_2 = u_1 - f_2(v_1)$; $\lambda_{1,1}(v_1 = 0)$ est inchangé. C'est $\lambda_{1,2}(v_2 = 0)$. Si $f_2 = P(t, k_2)$ et $k_2 > 0$, le segment $\mu_{1,1}(\equiv A_1C_1)$ s'étire vers la droite ($u_0 > 0$), et il pénètre d'abord dans $G_{1,1}$; il sortirait de $G_{1,1}$, se propageant vers la gauche ($u_0 < 0$), et ce serait $\mu'_{1,2}$ qui entrerait au départ dans $G_{1,1}$, si k_2 était < 0. La poche formée par $\mu_{1,2}$ contourne $\lambda_{1,1}$ par le haut ($v_0 > 0$), redescend, franchit B_1D_1 ($k_2 > 1$) par un intervalle $e_2g_2[v_0(e_2) < v_0(g_2)]$. Dès ce moment, nous sommes engagés dans la poche dessinée par $\mu'_{1,2}$, déformée parallèlement à $\mu_{1,2}$; $G_{1,2}$ pénètre dans $q_2 + 1$ arches de V_1. Il empiète sur $(q_1 + 1)(q_2 + 1)$ carrés congruents à $G_{1,0}$ (dans la dernière arche, les carrés inférieurs peuvent ne pas être atteints).

$\mu_{1,2}$ évoque la perspective d'un dragon chinois dont la gueule s'ouvrirait en A_1C_1 et dont les replis se dresseraient verticalement, s'engouffrant à partir du second dans le corps du dragon $\mu'_{1,2}$ pareil au premier et situé derrière lui, la même combinaison se répétant de l'infini inférieur à l'infini supérieur dans la limitation de W_2,

Que sera $\zeta_2(v_2)$? Cet arc appartient à la ligne $Z_1(v_1)$ pour $v_1 = v_2$. Partant de $(0, v_2)$ entre A_1 et C_1, elle rencontre $\mu_{1,2}$, puis $\mu'_{1,2}$, aux points extrêmes ($u_2 = 0$ et $u_2 = 1$) de $\zeta_2(v_2)$, congruents par $(1, 0)$. Quant à $\delta_2(u_2)$, ayant mêmes extrémités que $\delta_1(u_1)$ si $u_1 = u_2$, l'une sur $\lambda_{1,1} \equiv \lambda_{1,2}$, l'autre sur $\lambda'_{1,1} \equiv \lambda_{1,2}$ (et à l'abscisse commune $u_0 = u_1 = u_2$, par rapport à A_1u_0, A_1v_0), elle réalise par $u_1 = f_2(v_1) + u_2$ une sorte de parallélisme (non euclidien) avec $\mu_{1,2}[u_1 = f_2(v_1)]$ et $\mu'_{1,2}[u_1 = f_2(v_1) + 1]$ entre lesquelles elle se tient.

6. Pour construire $G_{1,3}$, qui conserve les bords $\mu_{1,3} \equiv \mu'_{1,2}$ et $\mu'_{1,3} \equiv \mu'_{1,2}$ de $G_{1,2}$, on imagine d'abord ainsi W_2, par analogie avec V_1. Les arches de V_1 auraient (au-dessus de $v_0 = 1$) la hauteur k_1k_2. Sur l'alignement horizontal (parallèle à A_1u_0) de leur faîte s'abat une traverse également horizontale et indéfinie, effondrant V_1 sur elle-même, la mettant « en accordéon », réduisant sa hauteur de k_1k_2 à k_2, tandis que la largeur de sa projection horizon-

tale (sur A_1u_0) passe de 1 à k_1. A cet écrasement, on applique ensuite la rotation de 90° du haut vers la droite, et autour du centre carré $G_{1,0}$. Ainsi a-t-on W_2.

C'est dans W_2 que s'étirent $\lambda_{1,2}(\equiv \lambda_{1,1})$ et $\lambda'_{1,2}(\equiv \lambda'_{1,1})$ pour devenir $\lambda_{1,3}$ et $\lambda'_{1,3}$. Nous chassons $G_{1,3}$ vers le bas (les v_0 négatifs), en prenant $f_3 = P(t, -k_3)$ ($k_3 > 0$). Nous utiliserons plus commodément $\lambda'_{1,3}$, qui pénètre immédiatement dans $G_{1,2}$, tandis que $\lambda_{1,3}$ en sort. Au voisinage de D_1, $\lambda'_{1,3}$ tire vers le bas. La poche formée, poussée vers la droite (les $u_0 > 0$), s'enfonce entre g_2 et D_1. Dès lors elle se glisse entre $\mu_{1,2}$ et $\mu'_{1,2}$. Elle contourne la totalité de $\mu_{1,2}$ par la droite, revient apparaître entre B_1 et e_2. Passant sous B_1 elle pénètre dans le creux offert par $\lambda_{1,3}$, translaté de $\lambda'_{1,3}$ par $(0, -1)$. Cette insertion, de la poche dessinée par $\lambda'_{1,3}$ dans la poche égale faite par $\lambda_{1,3}$, celle-ci reculant (vers le bas) devant la première au fur et à mesure que celle-ci avance, la manœuvre s'en poursuit q_3 fois, autant qu'on l'a voulu. $G_{1,3}$ empiète sur $(q_2+1)(q_1+q_3+2)$ carrés congruents à $G_{1,3}$ et formant le rectangle de sommets opposés $(0, q_1+1)$ et $(q_2+1, -q_3-1)$. Une partie des carrés bordant le rectangle peut être disjointe de $G_{1,3}$, ce qui est sans importance tout l'intérêt étant dans la grandeur des nombres q_i.

7. On pourra poursuivre, définir de la même manière un $G_{1,4}$, poussé vers la gauche (les u_0 négatifs), puis un $G_{1,5}$ remonté vers le haut (les v_0 positifs) etc. Solidairement avec les $\lambda_{1,i}$, $\lambda'_{1,i}$ d'une part, les $\mu_{1,i}$, $\mu'_{1,i}$ d'autre part, on tracera les lignes $\delta_{1,i}(u_i)$, $\zeta_{1,i}(v_i)$. On se rendra compte ainsi de la complexité possible de la transformation topologique la plus générale d'un tore $C_2(0)$ à deux dimensions changé en lui-même. Et dès le début, on pourra réaliser l'existence de cycles simples se fermant par un tour de z (de 0 à 1) sur S^3, et définissant des vecteurs N_0N_1 $(p, q, 1)$ distincts, en nombre sensiblement égal à celui des carrés congruents à $G_{1,0}$, traversés par $G_{1,i}$. La complexité de ce domaine permet en même temps d'accroître la divergence globale de ces vecteurs, différents les uns des autres, et dont chacun constitue une limite particulière pour les vecteurs N_0N_n/n.

Pour justifier la légitimité des domaines $G_{1,i}$, nous avons à construire pour chacun d'eux un système de trajectoires $t^1(N_0)$. La question de l'ensemble limite (variable avec N_0) du vecteur N_0N_n/n se pose ensuite.

8. Je complète un résultat établi dans ma dernière Note.

M. Choquet m'a signalé qu'on s'est demandé s'il existe des nombres α positifs, inférieurs à 1, tels que toute courbe C ayant une équation $y = f(x)$, avec $f(a) = f(b) = 0$, $b - a = l$, possède une corde parallèle à Ox et de longueur αl. La réponse est négative. Il n'existe pas de tel nombre.

Dans ma dernière Note, j'ai démontré, par la définition d'une certaine courbe C, que s'il existe un entier positif n tel que $n\alpha$ ait sa partie fractionnaire comprise entre 5/8 et 3/4, α ne jouit pas de la propriété souhaitée. Car la courbe C ne possède pas de corde de longueur comprise (mod. 4) entre 2,5 et 3. Cela élimine déjà tous les nombres α irrationnels et les fractions irréductibles r/s $(1 \leq r \leq s-1)$, sauf pour $s = 8, 5, 4, 2$. Dès lors *a priori*,

si le nombre α existait, en appliquant sa propriété à la corde de longueur αl, et en répétant l'opération, on trouverait que tous les nombres α^r (r entier positif quelconque) rempliraient la condition, ce dont nous venons de voir l'impossibilité dès $r = 4$.

A titre de vérification : 1° en remplaçant dans la construction de C la subdivision adoptée, pour l'intervalle $(4p, 4p+4)$. par celle des points $4p + x_i$, avec $x_i = 0$, $1+\varepsilon$, $(3+\varepsilon)/2$, 2, $(5-\varepsilon)/2$, $3-\varepsilon$, 4, $(0 < \varepsilon < 1)$ on exclut les α pour lesquels la partie fractionnaire de $n\alpha$ peut appartenir à l'intervalle $(5-\varepsilon)/2$, $3-\varepsilon$; $s = 8$ et pour $\varepsilon > 1/5$, $s = 5$ disparaissent. 2° $\alpha = 3/4$ est écarté par la courbe $y = \sin(2\pi x)/l$. Resteraient $\alpha = 1/4$ et $\alpha = 1/2$. 3° Si $\alpha = 1/16$, prenons $n = 11$, donc $l = 44$; $\alpha l = 11/4 = 2 + (3/4)$ vérifie $2,5 < l/16 < 3$. La courbe C n'a pas de corde égale à $(l/16)$. Réduisons C à son arc d'extrémités $x = 0$ et $x = 11$, celle-ci étant sur Ox. Maintenant $l = 11$; $\alpha = 1/4$ est exclu. Arrêtons C au point $x = 5,5$ encore situé sur Ox; $l = 11/2$, $\alpha = 1/2$ est exclu à son tour.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les deux mésodiquinols anthracéniques simples.*

Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio** et **Yves Lepage.**

Les modes d'obtention des deux dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracènes stéréoisomères sont étudiés, ainsi que leurs diesters acétiques et benzoïques. Le diol trans est décrit pour la première fois.

Le couple des mésodiquinols stéréoisomères (dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracènes), II et VIII, correspondant à l'anthracène simple, présente un intérêt spécial comme tête de série des mésodiquinols anthracéniques. Ayant eu besoin de nous reporter à ces corps, nous avons constaté que, bien qu'ils aient été étudiés dans cinq laboratoires, leur histoire était encore bien loin d'être claire.

a. Historique. — La première obtention d'un diquinol anthracénique représente un des succès de la réaction de Prévost (action du benzoate d'argent en présence d'iode sur un composé éthylénique). Appliquée à l'anthracène, cette réaction fournit un dibenzoate, F 127,5-128°, dont la saponification permit à l'auteur [1] d'obtenir un diquinol légèrement soluble dans l'eau, fondant instantanément au-dessus de 180°.

Peu après, Dufraisse et Houpillart [2] obtiennent par hydrogénation catalytique (Ni Raney) du photooxyde d'anthracène, I, un produit fondant vers 195° et qui, d'après son mode de formation, est donné comme ayant vraisemblablement la configuration cis [2].

Boyland et Manson [3], pratiquant la réduction de l'anthraquinone, IV, à l'aide d'aluminohydrure de lithium, isolent un corps « dimorphe », F 137° et F 140°, donnant un dibenzoate, F 127-128°.

Coffey et Miss Boyd [4], par action de l'isopropylate d'aluminium sur l'anthraquinone, IV, obtiennent, à côté d'anthrahydroquinone, des aiguilles incolores, fondant vers 160°, à partir duquel ils préparent un diacétate, F 175°, et un dibenzoate, F 145°.

Fieser et Putnam [5] préparent par action du tétracétate de plomb sur l'anthracène, VI, deux diacétates qu'ils séparent, F 172-173° et F 124-127°, mais dont ils ne tentent pas la saponification.

Cet ensemble, comme on le voit, est assez discordant.

b. Nos données personnelles. Préparations. — On a reconnu tout d'abord que deux seulement des cinq réactions décrites donnaient l'un des isomères à l'exclusion de l'autre. Ce sont : 1° la réaction de Dufraisse et Houpillart [2], c'est-à-dire l'hydrogénation du photooxyde d'anthracène, I; 2° la réaction de Coffey et Boyd [4], c'est-à-dire l'hydrogénation de l'anthraquinone par l'isopropylate d'aluminium en isopropanol. Les trois autres réactions donnent un mélange des deux isomères.

La première fixe la structure stéréochimique de l'isomère formé qui se trouve être le cis, comme l'avaient d'ailleurs suggéré les auteurs [2]. Elle est, en même temps, la plus commode parce qu'elle donne directement le produit pur, sans imposer la complication d'une séparation d'autres corps, alors que la deuxième [4] produit simultanément de l'anthrahydroquinone et de l'anthracène, qu'il faut éliminer.

On a amélioré le procédé à partir du photooxyde en remplaçant la catalyse par un traitement à l'aluminohydrure de lithium en mélange éther-benzène, avec broyage et brassage par des billes de verre [6].

Aucune réaction connue ne fournissant l'isomère trans seul, il faut, pour préparer ce corps, se résoudre à l'opération laborieuse qu'est la séparation des isomères, si laborieuse même qu'elle n'avait pas été menée à bien jusqu'ici : ainsi sommes-nous en mesure de décrire le composé pour la première fois.

La difficulté principale de la réussite tient à l'altérabilité sensible des deux corps, surtout celle du trans, qui limite le champ des possibilités. Une seule méthode nous a permis d'aboutir : l'évaporation lente des solutions éthérées, suivie de la séparation à la pince des gros cristaux massifs de l'isomère trans, très nettement repérables au milieu des fines aiguilles du cis. Encore cette méthode n'est-elle pas très pratique pour l'obtention de quantités notables, à cause des faibles solubilités des deux constituants du mélange, qui requièrent l'évaporation de grands volumes de solvant, à cause, aussi, de l'altération intervenant à la longue en solution, même à froid.

Des trois réactions fournissant le trans (ou ses esters) en proportions appréciables, la plus avantageuse est celle de Boyland et Manson [3], c'est-à-dire l'hydrogénation de l'anthraquinone par l'aluminohydrure de lithium, qui, donnant les diquinols libres, évite la saponification des diesters et ses complications, surtout l'altération. Nous avons amélioré le procédé par l'emploi, encore ici, des billes de verre, qui permet d'opérer à froid (24 h d'agitation en mélange éther-benzène). On obtient, avec un

rendement de 85 %, un mélange où prédomine le cis : trois parties pour une de trans. L'un et l'autre des deux diquinols sont purifiés par recristallisation dans l'éther à basse température (— 20°).

Propriétés. — *Le diquinol cis*, II, $C_{14}H_{12}O_2$, cristallise (éther, acétone, benzène) en fines aiguilles incolores, dont la fusion instantanée a lieu, peu nettement, entre 190 et 195° [2], avec décomposition. Il est un peu soluble dans l'eau chaude, mais sensible à la chaleur, tout comme à l'action des bases et des acides, même faibles comme l'acide acétique. Les altérations donnent des produits à hauts points de fusion que nous n'avons pas étudiés. Cette sensibilité aux alcalis est un obstacle aux procédés de préparations par l'intermédiaire des esters [1], [5]. Nous avons cependant amélioré les formations de ce corps et de son isomère à partir des dibenzoates [réaction de Prévost [1]] en libérant les diols, non plus par saponification alcaline, mais par hydrogénolyse au moyen de l'aluminohydrure de lithium : dans ce cas, le rendement en diquinol libéré de son diester atteint 90 %. Il n'y a pas d'inversion partielle des structures stéréochimiques au cours des hydrogénolyses des deux diesters isomères.

Le diester benzoïque cis, V, $C_{28}H_{20}O_4$, F_{inst} 147-148°, s'obtient à froid, par le chlorure de benzoyle en pyridine, et le diester acétique, III, $C_{18}H_{16}O_4$, F_{inst} 172-173°, par l'anhydride acétique dans le même milieu. Les rendements atteignent respectivement 90 et 96 %.

Le diquinol trans, VIII, $C_{14}H_{12}O_2$, est en gros prismes incolores, qu'il n'a pas été possible d'obtenir exempts de solvants à cause de l'altération du corps par chauffage. On trouve assez régulièrement les fractions suivantes de molécules : 0,25 pour l'éther et pour l'acétone, 0,15 pour le benzène. Le produit provenant de l'éther fond très nettement, contrairement à son isomère pourtant un peu moins fragile; la fusion instantanée (bloc Maquenne) se situe à 151-152°.

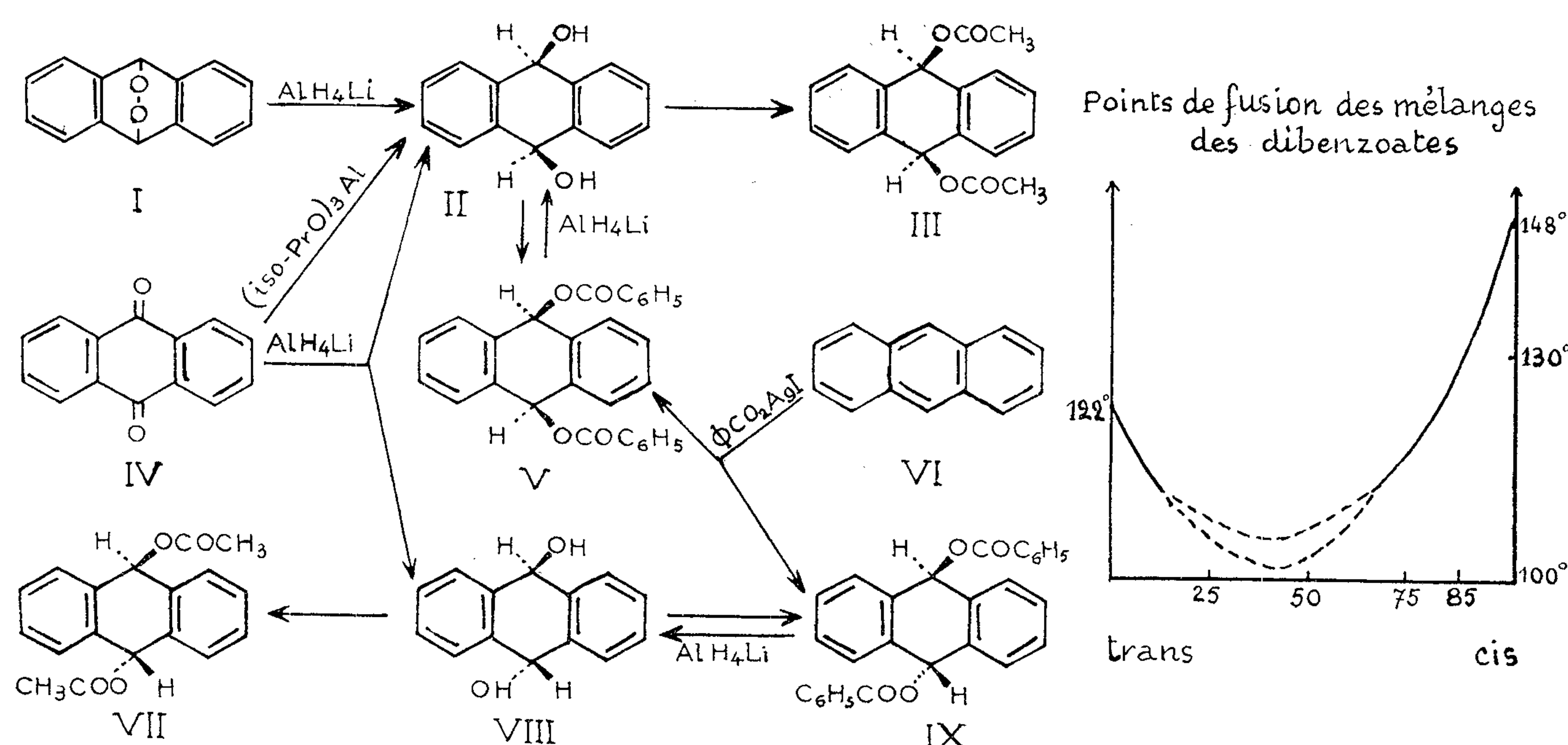
L'isomère trans, relativement stable à l'état cristallisé sans chauffage, tout comme le cis, est plus sensible que celui-ci à la chaleur et aux actions alcalines. Insoluble dans l'eau chaude, il est néanmoins attaqué par elle. La potasse méthanolique le dissout rapidement avec coloration jaune orangé, sans doute par la formation du sel de l'anthranol, lui-même provenant de la perte d'une molécule d'eau.

Les diesters trans, benzoïque, IX, $C_{28}H_{20}O_4$, F_{inst} 121-122°, et acétique, VII, $C_{18}H_{16}O_4$, F_{inst} 129-130°, se préparent comme leurs isomères cis et avec des rendements de 80 % l'un et l'autre.

c. Remarques sur les travaux antérieurs. — Les données qui précèdent ont permis d'élucider les résultats plutôt contradictoires des réactions décrites avant nous.

Tout d'abord, nous soulignerons un fait surprenant, savoir : les réductions par agents aluminiques donnent, ou non, suivant le cas, un isomère

pur. Les formations, par l'aluminohydrure de lithium, de cis pur à partir du photooxyde, mais du mélange cis + trans à partir de l'anthraquinone, se comprennent d'évidence. On voit moins bien, par contre, pourquoi l'isopropylate d'aluminium réduit l'anthraquinone uniquement en cis. D'après des essais spéciaux, nous pensons pouvoir attribuer cette formation préférentielle, imprévue, à la fragilité thermique du trans qui ne résiste pas au reflux prolongé, nécessité par la technique de Coffey et Boyd.



La réaction de Prévost est également singulière si, comme le donnaient à penser les indications de l'auteur, elle aboutissait à l'isomère cis tout seul. Cette réaction n'est autre, fort probablement, qu'une addition radicalaire de deux benzoyloxyles en 1.4 sur le diène mésoanthracénique : rien ne laisse prévoir dans ce système une action orientante, éliminatoire pour l'une des stéréostructures. D'ailleurs la réaction de Fieser et Putnam (5), qui lui est étroitement apparentée en tant qu'addition d'acidyloxyles (acétoxyles), fournit le mélange des deux esters. Il n'y avait donc pas de raison que la réaction de Prévost ne donne pas, elle aussi, le mélange des diesters stéréoisomères.

Ayant repris ce travail nous avons constaté que l'apparente stéréospécificité tenait à la coexistence fortuite de deux anomalies expérimentales, dont l'une est fort curieuse. En fait, l'action du complexe iodoargentobenzoïque sur l'anthracène fournit bien l'ester fondant vers 128° (129-130°) annoncé par l'auteur, mais, comme il était à supposer, ce produit est un mélange : il est formé de 85 % de cis pour 15 % de trans. Or ce mélange est inséparable; il ne se résout ni par cristallisations fractionnées dans l'éthanol, ni par évaporations lentes des solutions. La chromatographie s'est montrée impuissante elle aussi, mais, fort probablement, par suite

de l'altération, du moins sur alumine ou sur silice, le carbonate de calcium étant inactif. L'anomalie annoncée consiste en ceci que le mélange artificiel des dibenzoates *purs*, à 85 % de cis et fondant également à 129-130°, est séparable : on peut en extraire, sans difficulté, une part importante de cis pur, aussi bien par cristallisations en éthanol que par évaporations lentes des solutions éthérées. En conséquence, dans la réaction de Prévost, c'est une impureté qui permet la syncristallisation des isomères, par un mécanisme dont nous ne soupçonnons pas la cause. Cette impureté n'est qu'en proportions minimes d'après les données des analyses. Nous ne l'avons pas isolée : on s'est borné à détecter une trace d'iode organique dans le produit. Toutefois, l'iode n'est pas nécessaire à l'activité du corps étranger, puisque la même syncristallisation s'observe quand le mélange des diesters provient de la benzoylation du mélange *brut* des diquinols donnés par l'hydrogénation de l'anthraquinone à l'aluminohydrure de lithium [réaction de Boyland et Manson ([3])] : ici encore, le mélange des diesters n'est pas séparable. Pourtant, ce qui est en cause ici comme agent actif, c'est toujours une impureté due à la réaction génératrice des corps quinoliques et non pas à la benzoylation, puisque cette opération, effectuée sur le mélange artificiel des diquinols préalablement purifiés, donne un mélange de diesters aussi facilement séparable que le mélange, cité à l'instant, des diesters purs. La recherche de l'agent actif de cette particularité a été remise à plus tard.

Points de fusion des diquinols et de leurs diesters.

	Données antérieures.					Données du présent travail.
	P ([1]).	D. H. ([2]).	B. M. ([3]).	C. B. ([4]).	F. P. ([5]).	(F_{inst})
Diquinols	Inst. > 180°	Inst. ∼ 195°	–	∼ 160°	–	cis 190-195°
	–	–	140, 137°	–	–	–
	–	–	–	–	–	trans 151-152°
Dibenzoates	–	–	–	145°	–	cis 147-148°
	127,5-128°	–	127-128°	–	–	–
	–	–	–	–	–	trans 121-122°
Diacétates	–	–	–	175°	172-173°	cis 172-173°
	–	–	–	–	124-127°	trans 129-130°

Il faut ajouter que le mélange des diquinols libérés des dibenzoates non séparables est, au contraire, facilement séparable par notre technique. Mais pour y retrouver l'isomère trans il ne faut pas pratiquer la libération par saponification alcaline, qui le détruit et donne ainsi l'impression finale, inexacte, qu'un seul des deux stéréoisomères s'est formé dans la réaction initiale de synthèse : d'abord apparence d'un dibenzoate unique, puis, après saponification, récolte du seul isomère cis. L'hydrogénolyse, que

nous préconisons, libère les deux diquinols sans modifier leurs proportions mutuelles, comme on l'a vérifié spécialement.

Les diacétates ne paraissent pas présenter la même difficulté de séparation que les diesters benzoïques; du moins Fieser et Putnam ne semblent-ils pas s'y être heurtés.

En terminant, signalons les grands écarts qui existent, pour les points de fusion des diquinols, entre nos chiffres et ceux de nos devanciers, écarts expliquables par l'altérabilité des deux corps : en pareils cas, sont seuls valables les points de fusion instantanée (bloc Maquenne), et encore pour le cis ne sont-ils qu'approximatifs, même pris au bloc Maquenne.

Pour les diesters, corps plus stables, les diverses valeurs sont beaucoup plus concordantes, à la condition de se rappeler que les dibenzoates préparés par Prévost (1), puis par Boyland et Manson (3) étaient en réalité des mélanges titrant environ 15 % de trans, F_{inst} 129-130°.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 408.

(2) CH. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.

(3) E. BOYLAND et D. MANSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1837.

(4) S. COFFEY et Miss V. BOYD, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2468.

(5) L. F. FIESER et S. T. PUTNAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1038.

(6) CH. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 14, 1947, p. 1042.

PÉTROGRAPHIE. — *Réflexions nouvelles sur les diffusions et les minéraux de métamorphisme.* Note de M. **RENÉ PERRIN**.

Les faits géologiques exigent que les diffusions de corps chimiques se soient produites à l'intérieur des roches solides, au cours du métamorphisme, et que des corps différents aient diffusé dans des sens eux-mêmes différents, ceci indépendamment du mécanisme qu'on attribue à ces diffusions : inter ou intra cristallines en milieu sec ou humide. Cette exigence se manifeste même dans les zones de métamorphisme faible : épizone. Ce qu'on peut considérer comme la simple recristallisation d'un terrain antérieur : marmorisation d'un calcaire impur, transformation d'un schiste sédimentaire en schiste sériciteux ou chloriteux, nécessite que certains corps soient venus se concentrer dans de nouveaux cristaux et d'autres dans d'autres cristaux, d'où des diffusions à courte distance, elles-mêmes en sens divers.

A une autre extrémité de l'échelle, si j'ose m'exprimer ainsi, la migmatisation et la granitisation exigent l'existence de diffusions à longue distance, avec en particulier apport d'alcalins, départ de ferromagnésiens. Mais l'observation de détail montre que ces diffusions à longue distance

ont été obligatoirement accompagnées de diffusions à courte distance : c'est ce qu'indique en particulier l'évolution pétrographique progressive des enclaves de granite en zone de granitisation inachevée : leur observation permet d'effectuer de véritables coupes dans le temps du phénomène de granitisation, et par là même d'analyser son mécanisme.

A titre d'exemple entre autres, les enclaves des granites des îles près Port-Blanc et de Saint-Jean-du-Doigt, en Bretagne, font assister à la leucocratisation accompagnée de recristallisation en cristaux plus grands, d'une microdiorite essentiellement constituée de plagioclase et de hornblende : les zones recristallisées sont constituées de mêmes minéraux en proportions différentes; souvent dans une même enclave, on observe la présence de plusieurs zones jointives à tailles de cristaux plus ou moins grandes [1]. La leucocratisation, due à l'augmentation de la proportion de plagioclases prouve la diffusion à longue distance de Na et le départ de Fe et Mg, mais il est non moins évident qu'une partie de Fe et Mg a diffusé à courte distance pour former les nouveaux cristaux de hornblende : il en est encore ainsi dans le granite qui contient lui-même des cristaux plus grands encore de hornblende ou de biotite.

Aussi peut-on dire qu'il n'y a pas de discontinuité dans les diffusions d'un bout de l'échelle à l'autre dans les zones de métamorphisme : toutes s'accompagnent de diffusions à courte distance, mais plus on tend vers les zones profondes, plus l'importance relative des diffusions à longue distance grandit : elle s'affirme particulièrement dans la migmatisation et la granitisation où cette importance devient telle qu'elle tend à estomper, voire supprimer l'existence de strates de composition originelle différente [2].

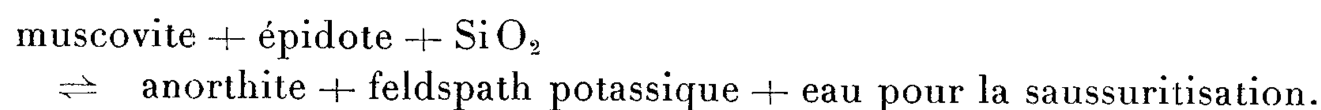
Dans des zones de métamorphisme de moyenne profondeur, l'existence par exemple de skarns réactionnels au contact de certaines strates de nature différente, prouve que celles-ci n'étaient pas en équilibre physico-chimique, mais que, pour certains corps tout au moins, les vitesses de diffusion ont été insuffisantes pour que l'équilibre ait pu être atteint : les distances parcourues correspondantes ont été faibles, ce qui n'exclut pas d'ailleurs que pour d'autres corps, alcalins en particulier, les longues distances aient pu intervenir.

La fort intéressante étude statistique de Lapadu-Hargues tend à mettre en évidence que les diffusions à longue distance sont intervenues, avec intensité plus ou moins grande, certes, dans toutes les zones. Je dois à la vérité de dire que cette étude statistique ne me paraît pas démonstrative pour l'épizone, car, de par sa nature même, sa précision n'est pas suffisante pour mettre en évidence les faibles changements chimiques moyens qui ont pu intervenir. On ne peut nier absolument l'influence des diffusions à longue distance dans l'épizone, ne fût-ce qu'à cause de certaines observations, comme le télémétamorphisme de l'albite d'Argand dans les

schistes lustrés des Alpes, mais il semble que de toutes façons elles n'y ont joué qu'un rôle secondaire au regard des diffusions à courte distance.

Ces réflexions m'ont conduit à des conceptions nouvelles sur le classement très généralement admis des minéraux en minéraux d'épizone, mésozone, catazone, etc. ou de faciès différents de métamorphisme. Les auteurs considèrent, dans l'ensemble, que l'existence de tel ou tel minéral a été essentiellement conditionnée par les facteurs de température et pression. Ce sont P et T qui déterminent le passage d'un faciès à un autre.

Les auteurs écrivent de nombreuses formules réversibles de réactions chimiques entre les minéraux dont les constantes d'équilibre sont fonction de P et T; ces formules de par leur principe même font intervenir des diffusions à faible distance; un exemple entre autres :


muscovite + épidote + SiO_2
$\rightleftharpoons$ anorthite + feldspath potassique + eau pour la saussuritisation.

Il y a certainement une grande part de vérité dans ces conceptions, mais leur application intégrale m'a toujours laissé rêveur, ne fût-ce que pour la raison suivante : ce serait vraiment une coïncidence extraordinaire que la proportion dans la roche initiale des minéraux préexistants ait été précisément telle qu'elle puisse donner naissance intégralement par simple variation de P et T à de nouveaux minéraux de composition chimique totalement différente : logiquement l'un au moins des minéraux anciens aurait dû être en excès et subsister ainsi dans la roche; celle-ci aurait, de ce fait, une composition minéralogique intermédiaire, à cheval sur plusieurs zones ou faciès. Il me paraît absolument impossible de faire intervenir uniquement P et T sans intervention parallèle de diffusions à longue distance, dont, d'ailleurs, l'une au moins, celle de H_2O ou OH apparaît indispensable. L'existence de véritables faciès de métamorphisme constitue à mes yeux une démonstration des diffusions à longue distance.

Remarquons d'ailleurs que, comme me l'a signalé Pierre Laffitte, le savant russe Korjinski fait intervenir systématiquement dans les formules d'équilibre, comme des variables de tension au même titre que P et T, les potentiels chimiques des constituants dits entièrement mobiles. Cette conception est donc très parallèle. La difficulté est simplement, à mes yeux, de définir les constituants essentiellement mobiles, car la mobilité est un fait général, il est vrai, plus ou moins accentué selon les corps, à en croire l'observation pétrographique.

Les idées de Korjinski sont couramment utilisées en U. R. S. S. et constituent une approximation meilleure que les conceptions classiques; nous ne pouvons, en pareille matière, avoir la prétention que d'approcher de plus près le mécanisme du phénomène.

Il est, d'ailleurs, des cas où la seule action de P et T est impensable;

exemple : alternances de bancs à chlorite et séricite et de bancs à amphibole et épidote, au lac de la Girotte; de pyroxènes et biotite dans le secondaire épi des Pyrénées, d'orthose de néoformation dans les schistes épi de la Vanoise et du Val d'Arly, et même dans des terrains sédimentaires, etc.

Je suis ainsi amené à compléter les conceptions classiques que j'ai rappelées par d'autres considérations que je résumerai ainsi « La naissance de telle ou telle nature de minéral dans un terrain est fonction, d'une part, de la composition chimique totale de ce terrain, et, d'autre part, de la plus ou moins grande possibilité des diffusions à longue distance.

« Dans les zones à très grande prépondérance de diffusions à courte distance, ne peuvent se former de façon intense que des minéraux dont la composition est relativement souple, susceptible de varier dans des proportions importantes et peut ainsi en un mot s'adapter à la composition chimique des terrains préexistants. Au contraire, les minéraux à composition relativement rigide, se prêtant peu aux substitutions d'un corps à un autre dans leurs réseaux, ne peuvent se développer d'importante manière, sauf en des terrains privilégiés de par leur composition initiale, que dans des zones où les diffusions à longue distance sont importantes. »

Si l'on étudie les diverses compositions possibles de minéraux, on constate que, dans l'ensemble, il y a bien une coïncidence nette des zones de métamorphisme et de la plus ou moins grande variabilité possible de composition des minéraux correspondants.

Pour reprendre l'exemple précité, l'épidote s'accommode de rapports Al_2O_3/Fe_2O_3 nettement différents, alors qu'il en est tout autrement de l'anorthite et des feldspaths potassiques. Les micas, de façon générale, admettent des rapports SiO_2/Al_2O_3, FeO/MgO pouvant varier largement, etc. Il en est de même des proportions de Ca, Fe, Mg, dans les hornblendes; tous ces minéraux incorporent également H_2O en proportions variables. Les minéraux de séries plus profondes tendent, au contraire, à des compositions beaucoup moins souples, et souvent anhydres, fait qui exige, lors de leur substitution aux minéraux anciens, des migrations importantes d'eau et son remplacement par apport, venant de longue distance, de corps tels que K_2O, Na_2O, etc. Dans un stade intermédiaire de métamorphisme, les grenats, quoique anhydres, se prêtent à des variations d'analyse encore relativement importantes.

Certes, la possibilité ou non de diffusions importantes à longue distance est fortement influencée par P et T, si bien que même dans la conception que j'expose, ces deux facteurs ont une grande influence sur la nature des nouveaux minéraux, mais la liaison n'est plus uniquement due aux équilibres physicochimiques réversibles et automatiques au point qu'on puisse dire que la présence de tel minéral caractérise sans équivoque possible

des zones définies de P et T. Ceux-ci sont un facteur très important, mais non le seul. Cet élargissement de la conception me paraît de nature à provoquer de nouvelles réflexions.

Dans un tel sens par exemple, l'altération des roches en profondeur me paraît digne d'études nouvelles. On n'a que trop souvent, en géologie, tendance à paraître interpréter un phénomène en le qualifiant par un mot, sans analyser réellement ce qui gît sous le vocable correspondant. Prenons un cas : la séricitisation des plagioclases, qui intéresse parfois de très grandes épaisseurs de roches, suppose entre autres le remplacement de Ca et Na par K et H. S'il n'y a pas, ce qui est presque la règle, néoformation parallèle dans la roche de minéraux contenant Ca et Na, on doit conclure que ceux-ci ont diffusé à longue distance pour une destination inconnue; même remarque pour la calcitisation qui suppose diffusion de Si, Mg, Fe, etc. Or, de tels faits sont très généralement considérés comme des cas de rétromorphose correspondant à un retour dans l'épizone, ce qui supposerait donc des diffusions à longue distance à basse température dans une zone où l'on a tendance, par ailleurs, à les considérer comme pratiquement nulles.

Peut-on affirmer que ce sont bien uniquement des conditions de P et T basses qui ont entraîné la séricitisation ?

Je ne cite ces exemples que pour essayer d'illustrer l'intérêt et l'importance de nouvelles études précises avec moyens d'investigation appropriés sur des faits tels que par exemple ces faits d'altération, qui sont tellement considérés comme banaux, que presque personne ne paraît se préoccuper de les approfondir : on se contente de les qualifier.

Le champ de la pétrographie reste ouvert à nombre d'observations *a priori* riches en enseignements; j'ai voulu attirer l'attention sur certaines d'entre elles. Ce n'est qu'à leur prix qu'il sera possible, à mon avis, de construire progressivement un édifice scientifiquement raisonné et par là même solide.

(1) R. PERRIN et M. ROUBAULT, *Bull. Serv. Cart. géol. Algérie*, 5e série, no 4, 1934, *pl.* I, ph. 7, 11, 12, 13, 14, et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 8, 1938, *pl.* XXXIX, ph. 1-2, et *pl.* XI, ph. 1.

(2) Cette influence dans la granitisation de diffusions à courte distance me paraît intéressante à approfondir, car elle est peut-être de nature à apporter quelque lumière sur des faits concernant par exemple la structure de certains granites, la feldspathisation des roches encaissantes, etc.

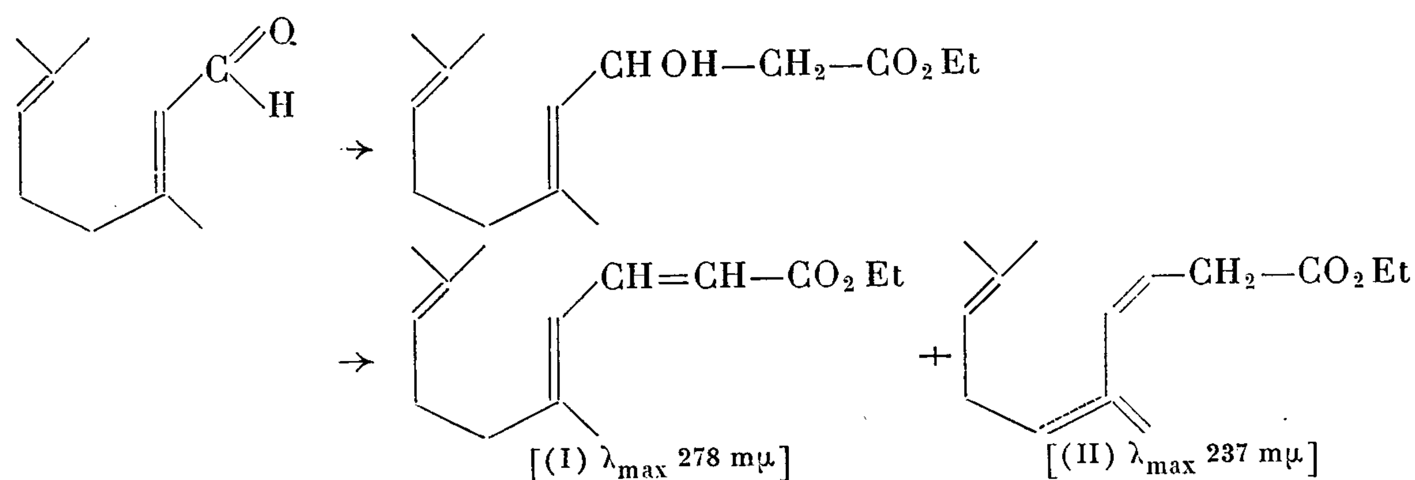
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés diéniques conjugués dérivés du citral. Étude de la réaction de Reformatsky.* Note (*) de M. **MAX MOUSSERON** et Mme **MAGDELEINE MOUSSERON-CANET**.

L'aptitude à la transposition allylique manifestée par les alcools secondaires préparés par la voie magnésienne sur le citral (6) nous a incités à envisager sous

un jour nouveau la réaction de Reformatsky sur le citral, afin de lever quelques-unes des ambiguïtés présentées par la littérature traitant de cette question ([1]) ou de problèmes apparentés ([2]), ([3]).

L'examen du spectre ultraviolet de l'ester obtenu par déshydratation au moyen de l'iode de l'alcool-ester formé dans la réaction de Reformatsky sur le citral, fait très nettement apparaître deux sommets, l'un situé à 237 mμ, $\varepsilon = 9\,000$, l'autre à 278 mμ, $\varepsilon = 7\,500$ (*fig.* 1).

Une structure de l'ester citrylidène acétique comparable à celle de la pseudoionone ([1]) ne devrait permettre l'observation que du sommet à 278 mμ; la possibilité d'une absorption partielle dans la région des plus courtes longueurs d'onde, due à une inhibition partielle de la résonance du système entièrement conjugué, par manque de coplanéité, doit être ici écartée; ce phénomène ne peut être observé que dans des systèmes cycliques stériquement gênés comme c'est le cas pour la β-ionone ([4]). Nous avons pensé que la présence de deux sommets pouvait être due à la coexistence de deux esters isomères dont l'un (II) se serait formé au cours d'une déshydratation avec transposition allylique. ([5])



En effet, l'aptitude à la transposition allylique se manifeste pour les alcools secondaires dérivés du citral, même en présence d'un effet de conjugaison pouvant orienter différemment la réaction ([6]).

Notre hypothèse s'est trouvée confirmée par l'aptitude diénique présentée par l'ester citrylidène acétique vis-à-vis de l'acroléine : en effet, l'ester diénique conjugué (I) dissubstitué à l'une des extrémités de la chaîne conjuguée réagit difficilement alors que l'ester non conjugué au système diénique (II) est susceptible de fournir des réactions du type Diels-Alder.

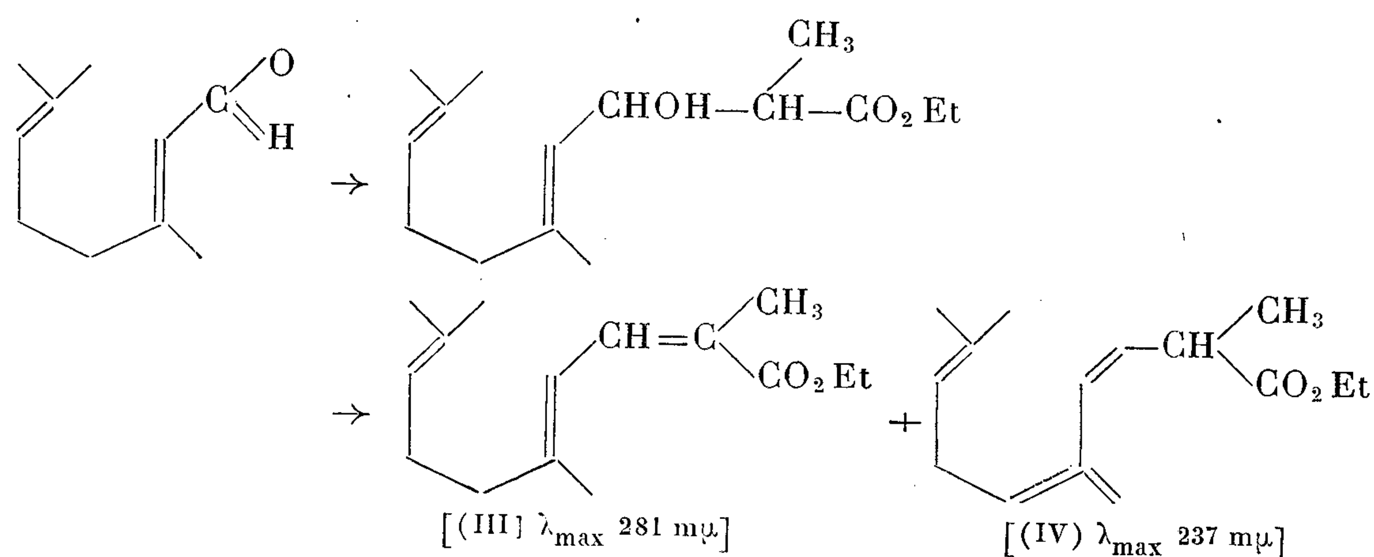
Le spectre ultraviolet de l'ester récupéré avec un rendement de 40 % environ après la condensation avec l'acroléine, a montré dans l'ultraviolet un seul sommet situé à 278 mμ, ε 11 000, n_D^{22} 1,504 (*fig.* 1).

Nous avons également tenté une séparation par distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Haage à bande tournante de 40 plateaux théoriques; nous n'avons pu obtenir une séparation totale des isomères, mais seulement un net enrichissement en (II) λ_{max} 237 mμ, ε 13 000, n_D^{22} 1,480 en tête de distillation (*fig.* 1).

La réaction de Reformatsky sur le citral à l'aide de l'α-bromopropionate d'éthyle donne, avec d'excellents rendements, l'ester-alcool correspondant, $\acute{E}_{0,1}$ 120°.

Analyse : $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 71,10; H 10,50. Cet ester-alcool est déshydraté par distillation sur un cristal d'iode en ester diénique $\acute{E}_{0,1}$ 108°, n_D^{17} 1,486.

Analyse : $C_{15}H_{24}O_2$, calculé %, C 76,22; H 10,24; trouvé %, C 76,40; H 10,40. Le spectre ultraviolet de ce composé montre des caractéristiques semblables à celles de son homologue inférieur, mais avec une nette exaltation du sommet situé à 237 mμ par rapport au sommet à 281 mμ (*fig.* 2). Il semble que dans ce dernier cas, le taux de transposition soit particulièrement élevé, à condition d'admettre, bien entendu, que la substitution CH_3 n'influe pas d'une manière trop notable sur les intensités d'absorption ([7])



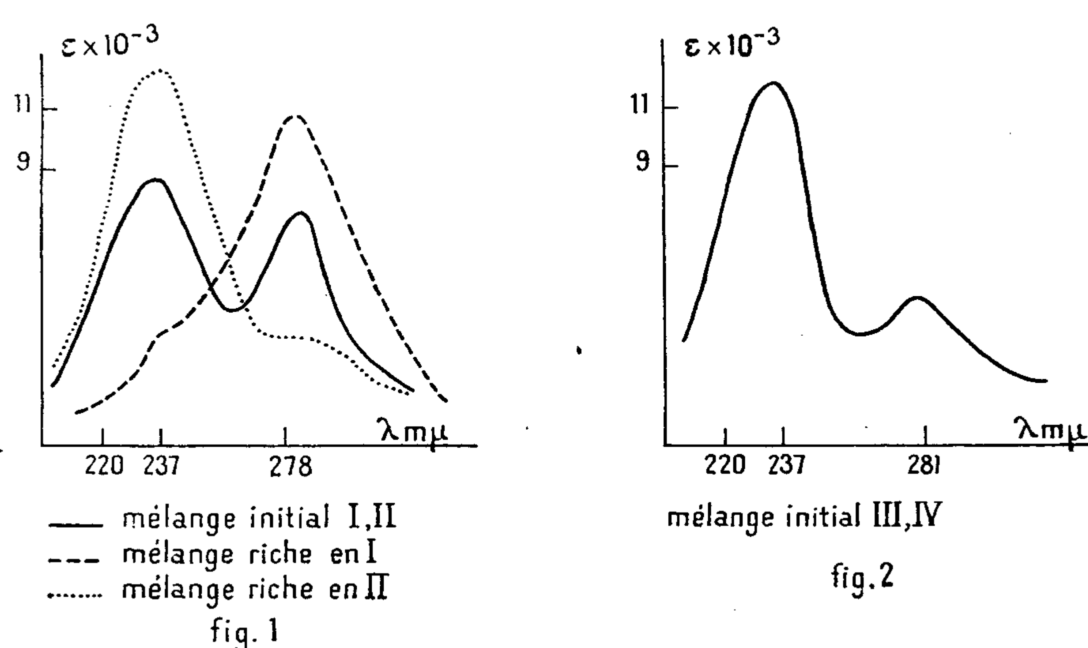
L'examen des spectres infrarouges des diverses portions d'esters (I), (II), (III), (IV), ont confirmé la présence des isomères envisagés. Le spectre infrarouge du produit global (I), (II), présente une bande C=O ester à 5,74 μ — 5,84 μ laissant présager une résolution en deux bandes, ester non conjugué, ester conjugué; on sait que l'effet de conjugaison sur le carbonyle de l'ester n'est pas très intense et n'excède pas 20 cm^{-1}. On relève une forte bande CH=CH trans à 970 cm^{-1} et une bande (RR′)C=CH_2 qui semble montrer la présence de la forme transposée (*fig.* 3).

Le spectre infrarouge d'une fraction riche en (II), obtenue en tête de distillation à la colonne de Haage, marque, une augmentation de la bande C=O à 5,74 μ alors que la bande à 5,84 μ apparaît seulement comme un crochet; on note une augmentation de la bande CH=CH trans à 970 cm^{-1} et de la bande (RR′)C=CH_2 à 890 cm^{-1} (*fig.* 5).

Le spectre infrarouge d'une fraction riche en forme conjuguée (I) récupérée après condensation de Diels montre des caractéristiques contraires : bande CO à 5,84 μ, affaiblissement de la bande CH=CH trans à 970 cm^{-1} (*fig.* 4).

L'examen du spectre infrarouge de l'ester citrylidène propionique (III — IV) est en accord avec les structures envisagées et leurs proportions respectives :

on observe une forte bande CO à 5,74 μ caractéristique d'un ester (*fig.* 6) non conjugué (IV), et un crochet à 5,84 μ pour l'ester conjugué (III). A 970 cm^{-1} on observe une très forte bande CH=CH trans, structure ne pouvant correspondre qu'à la forme transposée (IV), l'ester entièrement conjugué (III) ne pouvant posséder cette structure. Une structure trans des esters (II) et (IV) serait en accord avec leur aptitude diénique et les structures observées pour les homologues du myrcène ([6]) on observe une bande $(RR')C{=}CH_2$ à 890 cm^{-1}.



—— mélange initial I, II
--- mélange riche en I
.... mélange riche en II
fig. 1

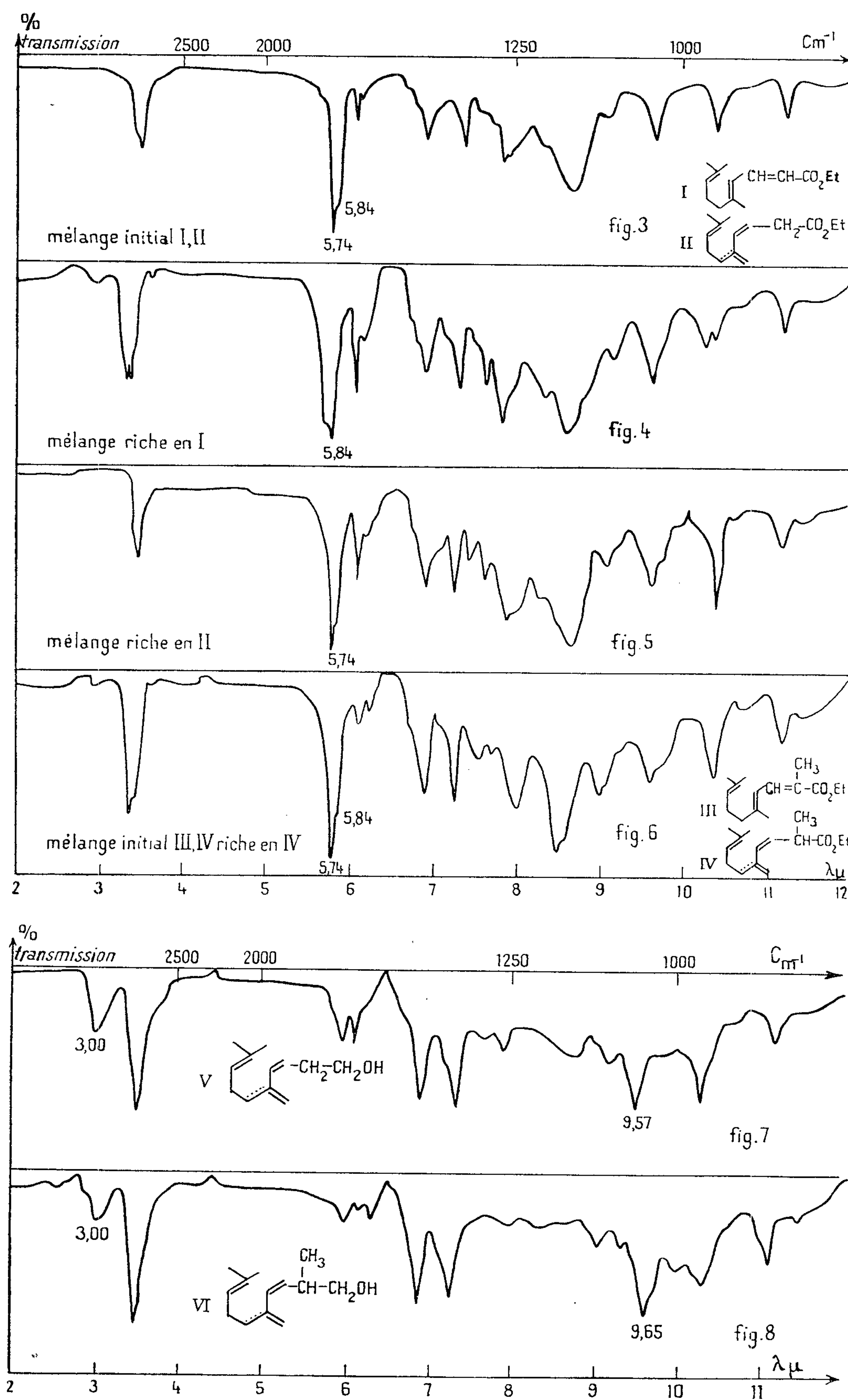
mélange initial III, IV
fig. 2

Nous pensons cependant qu'un usage modéré de la bande 970 cm^{-1} doit être fait dans le cas des esters pour l'établissement de la structure trans. Nous avons en effet observé des bandes d'emplacement voisin dans les spectres de γ-lactones saturées.

L'étude concernant la synthèse des aldéhydes citrylidène acétique et propionique par oxydation à l'aide de MnO_2 des alcools provenant de la réduction par $AlLiH_4$ des esters (I), (II) et (III), (IV), sont à l'appui des structures envisagées.

MnO_2 est un excellent oxydant des alcools allyliques qu'il oxyde sans transposition en aldéhydes correspondants ([8]), mais il est un oxydant médiocre des alcools non allyliques. L'alcool formé par réaction de $AlLiH_4$ sur (I) et (II) a donné un rendement de 40 % environ en aldéhyde citrylidène acétique (aldéhyde poire de Kuhn) ([2]) par action de MnO_2. L'alcool récupéré présentait les bandes caractéristiques CH=CH trans à 970 cm^{-1} et $(RR')C{=}CH_2$ à 890 cm^{-1}, la bande des vibrations de déformation OH et de liaison C—O d'un alcool primaire non allylique à 1 045 cm^{-1}. Nous attribuons à ce composé la structure (V) (*fig.* 7). Nous pensons que l'alcool formé sans transposition s'est entièrement oxydé en aldéhyde alors que l'alcool correspondant à la forme transposée est resté pratiquement inchangé. L'alcool formé par action de $AlLiH_4$ sur le mélange (III-IV) pour lequel la forme (IV) domine largement, a été pratiquement récupéré malgré un temps de contact très long avec MnO_2. Il ne s'est formé qu'un très faible pourcentage d'aldéhyde citrylidène propio-

nique identique à celui obtenu par condensation du propanal et du citral. L'alcool récupéré présentait la bande caractéristique d'un alcool primaire non



allylique à 1 035 cm^{-1} avec un abaissement de la fréquence de 10 cm^{-1} par rapport à l'homologue inférieur, dû à la substitution CH_3 en α. Nous attribuons à ce composé la structure (VI) (*fig.* 8).

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) J. Earl Royals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 841.
(2) Kuhn et Coll., *Ber.*, 69, 1946, p. 104.
(3) Von Braun et Rudolf, *Ber.*, 67, 1934, p. 1735.
(4) Braude et Coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1890.
(5) Mousseron-Canet et Boch, *Bull. Soc. Chim.*, 1958.
(6) Mousseron, Mousseron-Canet et Boch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1811.
(7) Lusskin et Winston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2412.
(8) Attenburow, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1097.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1959 publié par le Bureau des Longitudes, *avec un supplément pour l'an* 1960.

Il est fait hommage à l'Académie :

par M. **Gaston Julia**, de ses *Exercices d'Analyse*. Tome II, Fascicule I : *Fonctions analytiques. Développements en série. Résidus. Transformations analytiques. Représentation conforme*. Tome III (rédigés par MM. Jean Leray, Robert Meynieux et René Harmegnies). Fascicule I : *Équations différentielles*. (Deuxième édition);

par M. **Maurice Fréchet**, de l'Ouvrage intitulé : *Le calcul différentiel dans les espaces de Banach*, par Aristotle D. Michal, traduit de l'anglais par M[lle] Edith Mourier, dont il a écrit la *Préface*;

par M. **Théodore Monod**, d'un Ouvrage intitulé : *Majâbat Al-Koubrâ. Contribution à l'étude de l'* « *Empty quarter* » *Ouest-Saharien*, qui constitue le n° 52 des *Mémoires de l'Institut français d'Afrique Noire*.

RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **Émile-Georges Barrillon** est élu vice-président pour l'année 1959 par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. **Albert Caquot** et **Garriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives par l'unanimité des suffrages exprimés.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean-Jacques Trillat** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Physique par la mort de M. *Frédéric Joliot*.

M. **Jean Orcel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Géologie par la mort de M. *Charles Mauguin*.

L'Académie est informée

— de la **XIe Annual Conference on electrical techniques in medicine and biology**, qui a eu lieu à Minneapolis, Minnesota, du 19 au 21 novembre 1958;

— de la **VIe Conférence de l'Association des Sociétés Nationales Européennes et Méditerranéennes de Gastro-Entérologie**, organisée par l'Association des Gastro-Entérologues Néerlandais, qui aura lieu à Leyde, du 20 au 24 avril 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection Science et Technique d'aujourd'hui. *Statistique appliquée à la biologie expérimentale. La planification de l'expérience et l'analyse des résultats*, par Lucien Lison;

2° *Chaleur et Thermocinétique (Exercices et problèmes résolus)*, par Victorin Charles;

3° *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, par Jean-L. Delcroix; Préface de Yves Rocard;

4° *Physique des gaz complètement ionisés*, par Lyman Spitzer, Jr. Traduit par Jacques E. Blamont;

5° *Nouvelles Tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse*, par Léon Flavien.

TOPOLOGIE. — *Polyèdres convexes de dimension quelconque.*

Note (*) de Mlle **Andrée Bastiani**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On caractérisera d'une nouvelle manière les pyramides convexes dans un espace de dimension finie, ce qui permettra de donner une définition des pyramides et polyèdres convexes dans un espace vectoriel quelconque muni de la topologie fine.

1. Généralités. — Soit E un espace vectoriel; nous le munirons de la topologie localement convexe la plus fine compatible avec la structure d'espace vectoriel, que nous appellerons *topologie fine*.

Soit C un ensemble convexe, x un point de C; rappelons que la *facette*

de C en x est la réunion des segments contenus dans C et dont x est point intérieur.

Définition I. — Le *cône d'appui* de C en x est la réunion des demi-droites issues de x, qui passent par un point de C autre que x.

Définition II. — Le *cône d'appui de* C *autour d'une facette* de C est la réunion des demi-sous-espaces affines limités par le sous-espace affine engendré par la facette et contenant un point de C non situé dans la facette. On définit de même le cône d'appui autour d'un sous-espace quelconque H; si C est un cône convexe, le cône d'appui autour de H est l'enveloppe convexe de $H \cap C$.

2. Espace de dimension finie [1]. — Une *pyramide convexe* P de R^n est l'enveloppe convexe h (S) d'un ensemble fini de demi-droites issues du point O (ou d'un point x). Un *appui* de P est un demi-espace contenant P, limité par un hyperplan H passant par O, appelé hyperplan d'appui. Une *forme d'appui* est une forme linéaire f telle que :

$$\langle x, f \rangle \geqq 0$$

définisse un appui. Si P engendre R^n et si l'hyperplan d'appui H contiennent $(n-1)$ demi-droites linéairement indépendantes de P (et par suite de S), on a un *appui extrême* de P; si P est dégénéré, un appui extrême de P est un appui de P dont la trace sur le sous-espace E′ engendré par P est un appui extrême de P dans E′ (appui extrême propre) ou un appui de P limité par un hyperplan contenant E′ (appui extrême impropre). La trace de P sur un hyperplan d'appui extrême propre est appelée *face* de P. Une *arête* est une facette de dimension 1; c'est une demi-droite d'origine O. Une pyramide convexe est l'intersection de ses appuis extrêmes. Son polaire est une pyramide convexe, enveloppe de ses facettes de dimension minima dont les points correspondent aux formes d'appui extrême. Si O est point extrêmal de P, P est l'enveloppe convexe de ses arêtes. Nous allons donner une nouvelle caractérisation des pyramides convexes :

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un cône convexe* P *soit une pyramide convexe est qu'en tout point de* P *le cône d'appui soit fermé.*

Démonstration. — On se ramène au cas où O est point extrêmal de P en prenant le quotient de P par la facette de O dans P. Alors le cône est l'enveloppe convexe de ses arêtes. S'il y avait une infinité d'arêtes $(O, x_n \rightarrow)$, une sous-suite convergerait vers une demi-droite $(O, A_1 \rightarrow)$, $A_1 \in P$; de même des demi-plans $(OA_1, x_n \rightarrow)$, on peut extraire une suite qui converge vers le demi-plan (OA_1, A_2) où $A_2 \in P$, ... On détermine ainsi une pyramide simpliciale $OA_1 A_2 \ldots A_n$ et l'on montre qu'une des arêtes $(O, x_n \rightarrow)$ est intérieure à cette pyramide, ce qui est en contradiction avec le fait que ce soit une arête.

3. Espace vectoriel quelconque. — *Définition I.* — Une *pyramide convexe* de E est un cône convexe P de sommet O, tel qu'en tout point x de P le cône d'appui soit fermé pour la topologie fine.

Théorème I. — *Si* E *a une base dénombrable, une condition nécessaire et suffisante pour qu'un cône convexe soit une pyramide convexe est que sa trace sur tout sous-espace de dimension finie soit une pyramide convexe.*

Définition II. — Une *pyramide convexe stricte* est un cône convexe fermé dont l'enveloppe convexe avec tout sous-espace est fermée pour la topologie fine.

Définition III. — Un *appui extrême* d'une pyramide convexe P qui engendre E est un demi-espace contenant P, limité par un hyperplan d'appui de P tel que la trace de P sur H engendre H; les formes qui définissent un appui extrême sont les *formes d'appui extrême.*

Théorème II. — *Une pyramide convexe stricte est l'intersection de ses appuis extrêmes.*

Démonstration. — Pour prouver l'existence de formes d'appui extrême, on s'appuie sur le lemme suivant :

Lemme. — *Pour que* f *soit forme d'appui extrême de* P, *il faut et il suffit que* f *soit une forme d'appui de* P, *ayant la propriété : pour tout sous-espace de dimension finie de* E, *il existe un sous-espace de dimension finie le contenant, tel que la restriction de* f *à ce sous-espace soit une forme d'appui extrême de la trace de* P *sur ce sous-espace.*

Soit E_i un sous-espace (de dimension finie ou non) de E, engendré par la trace P_i de P sur ce sous-espace, f_i une forme d'appui extrême de P_i dans E_i. L'ensemble $\mathcal{F}$ des f_i est un ensemble ordonné inductif pour la relation d'ordre :

$$f_i \prec f_{i'} \Leftrightarrow f_i \text{ est restriction de } f_{i'} \text{ à } E_i.$$

Si P est une pyramide convexe stricte, les éléments maximaux de $\mathcal{F}$ sont les formes d'appui extrême de P; de la démonstration de cette dernière propriété, on déduit que toute forme d'appui extrême sur un sous-espace est induite par une forme d'appui extrême de P. Si P n'est pas une pyramide convexe stricte, on peut donner un exemple où un élément maximal de $\mathcal{F}$ n'est pas une forme d'appui extrême de P.

Corollaire. — *Si* f *est une forme d'appui extrême de* P, *où* P *est une pyramide convexe quelconque,* $(O, f \rightarrow)$ *est une arête du polaire de* P.

4. Pyramides convexes particulières. — 1° Dans un espace vectoriel E, le cône engendré par les vecteurs d'une base algébrique est une pyramide convexe non stricte. C'est l'enveloppe convexe de ses arêtes et la facette de tout point est de dimension finie; c'est l'intersection de ses appuis extrêmes. Nous appellerons cette pyramide une *pyramide simpliciale.*

2° Soit E' un espace vectoriel à base dénombrable, $(e_0, e_i, i \in N)$ une base

de cet espace, F la famille des formes f_i telles que

$$\langle e_0, f_i \rangle = 1,$$
$$\langle e_i, f_i \rangle = 1,$$
$$\langle e_j, f_i \rangle = 0 \qquad (j \neq i, j \in \mathrm{N});$$

C′ est le cône formé des éléments x de E′ qui vérifient :

$$\langle x, f_i \rangle \geqq 0 \qquad \text{pour tout } f_i \in \mathrm{F}.$$

C′ est une pyramide convexe non stricte, qui possède des arêtes (les demi-droites support des vecteurs e_i), mais qui n'est pas l'enveloppe convexe de ses arêtes; elle possède des points dont la facette est de dimension finie, d'autres dont la facette est de dimension infinie. Cependant, C′ est l'intersection de ses appuis extrêmes.

THÉORÈME. — *Toute pyramide convexe contenue dans une pyramide simpliciale est l'enveloppe convexe de ses arêtes et la facette de tout point est de dimension finie.*

Ceci résulte de ce qu'une arête de la trace de la pyramide sur un sous-espace de dimension finie engendré par des vecteurs de la base qui définit la pyramide simpliciale est une arête de la pyramide; comme une telle trace est une pyramide, elle est l'enveloppe d'un ensemble fini d'arêtes.

5. POLYÈDRES CONVEXES DANS UN ESPACE VECTORIEL E. — Un polyèdre convexe est l'intersection d'une pyramide convexe avec un hyperplan affine, donc tous les résultats relatifs aux pyramides convexes se transposent à ces ensembles. Le cas le plus intéressant est celui où l'intersection du polyèdre convexe avec tout sous-espace de dimension finie est bornée; dans ce cas, nous dirons que le polyèdre est *pseudo-borné.*

6. *En conclusion*, dans le cas de dimension finie, il y a de nombreuses propriétés qui caractérisent les pyramides convexes. L'étude du cas infini est plus compliquée :

1° Toute pyramide convexe de dimension finie est stricte, mais il y a des pyramides convexes de dimension infinie non strictes;

2° Une pyramide convexe infinie ayant O comme point extrêmal peut ne pas être l'enveloppe convexe de ses arêtes. Le polaire d'une pyramide simpliciale n'est pas une pyramide convexe;

3° L'enveloppe convexe d'un ensemble fermé discret de demi-droites ou l'intersection d'un ensemble discret fermé de demi-espace n'est pas toujours une pyramide convexe.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) *Voir* H. WEYL, *Com. Math. Helv.*, 7, 1935, p. 290-306.

(2) *Voir* MIRKIL, *J. Can. Math.*, 1937, p. 1-4.

TOPOLOGIE. — *Classes de Smith associées à un espace fibré. Classes caractéristiques.* Note de M. **Carlos A. A. de Carvalho**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définitions et propriétés des classes de Smith associées à un espace fibré lorsqu'on fait opérer le groupe cyclique Z_p (p premier) sur la fibre. Définitions des classes caractéristiques indépendantes du groupe de structure. Dans le cas où $p=2$ on retrouve les résultats classiques de Thom-Wu-Hirsch. Pour $p>2$ on obtient les classes de Chern. On obtient aussi une construction géométrique de certaines classes de Wu.

Soit (E, φ, B) un espace fibré, localement trivial, de fibre type F. On suppose toujours que B et F sont des espaces séparés, connexes par arcs. Pour p premier, soit $E^p = E \times E \times \ldots \times E$ le p-produit de E par lui-même. Soit (E^p, φ^p, B^p) l'espace fibré de fibre F^p. L'application diagonale : $B \to B^p$ induit sur B un espace fibré $(\tilde{E}^p, \tilde{\varphi}^p, B)$. Le groupe structural de $(\tilde{E}^p, \tilde{\varphi}^p, B)$ peut être réduit à l'image de Γ par l'application diagonale : $\Gamma \to \Gamma^p$, où Γ est le groupe structural de (E, φ, B). Le groupe cyclique Z_p, engendré par la transformation t :

$$(y_1, y_2, \ldots, y_p) \to (y_2, y_3, \ldots, y_p, y_1), \qquad y_i \in F,$$

opère sans points fixes sur $F^p_\star = F^p - \tilde{F}$, où $\tilde{F}$ est l'image de F par l'application diagonale. Soit $(\tilde{E}^p_\star, \tilde{\varphi}^p_\star, B)$ l'espace fibré associé à $(\tilde{E}^p, \tilde{\varphi}^p, B)$ ayant pour fibre $F^p_\star$. Z_p opère sans points fixes sur $\tilde{E}^p_\star = \tilde{E}^p - \tilde{E}$, où $\tilde{E}$ est l'image de E par l'application diagonale. Soit $\tilde{E}^{[p]}_\star (F^{[p]}_\star)$ l'espace des orbites associé au système $(\tilde{E}^p_\star, t)$ (resp. $(F^p_\star, t)$); $\tilde{E}^p_\star$ est un revêtement à p-feuillets de $\tilde{E}^{[p]}_\star$. Il est évident que $(\tilde{E}^{[p]}_\star, \tilde{\varphi}^{[p]}_\star, B)$ est un espace fibré de fibre type $F^{[p]}_\star$.

D'après Wu, Wen-tsu (1) et R. Thom (2) on peut définir, en utilisant la suite exacte de Smith (au stade de cochaînes) les homomorphismes de Smith (cohomologie singulière) associés aux systèmes $(\tilde{E}^p_\star, t)$ et $(F^p_\star, t)$. Ils sont représentés par ${}^{E}_{F}\mu^q_k : H^q(\tilde{E}^{[p]}_\star, G) \to H^{q+k}(\tilde{E}^{[p]}_\star, G_{(k)})$ et par ${}^{F}\mu^q_k : H^q(F^{[p]}_\star, G) \to H^{q+k}(F^{[p]}_\star, G_{(k)})$, où $G_{(k)} = G$ si k est pair et où $G_{(k)} = G/pG$ si k est impair. Les classes de Smith correspondantes sont les images par ${}^{E}_{F}\mu^0_k ({}^{F}\mu^0_k)$ de l'unité de l'anneau de cohomologie de $\tilde{E}^{[p]}_\star$ (resp. $F^{[p]}_\star$) : ${}^{E}_{F}\mathrm{Sm}^k_{(p)} \in H^k(\tilde{E}^{[p]}_\star, Z_{(p)})$ (resp. ${}^{F}\mathrm{Sm}^k_{(p)} \in H^k(F^{[p]}_\star, Z_{(p)})$). La restriction de ${}^{E}_{F}\mathrm{Sm}^k_{(p)}$ à la fibre donne ${}^{F}\mathrm{Sm}^k_{(p)}$. L'homomorphisme de Bokstein transforme toute classe de Smith de dimension impaire en une classe de Smith de dimension paire. Ceci permet de définir des indices : ${}^{E}_{F}I_{(p)}$ égal au minimum des k (qui peut être infini) tels que ${}^{E}_{F}\mathrm{Sm}^k_{(p)} = 0$; de même pour ${}^{F}I_{(p)}$. Il est évident que ${}^{F}I_{(p)} \leqq {}^{E}_{F}I_{(p)}$ pour tout p premier. On désigne par ${}^{E}_{F}\mathrm{Sm}^k_p$ (resp. ${}^{F}\mathrm{Sm}^k_p$), sans les parenthèses pour l'indice p, les classes de Smith réduites modulo p (lorsque k est pair).

Soit $p=2$. Supposons que : *a*. l'indice de la fibre ${}^{F}I_2 = N_2$ est un nombre fini; *b*. $H^{\star}(F^{[2]}_{\star}, Z_2)$ est engendré par les classes ${}^{F}Sm^{k}_{2}$, $o \leqq k \leqq N_2$. Il existe donc un homomorphisme d'algèbre $\eta : H^{\star}(F^{[2]}_{\star}, Z_2) \rightarrow H^{\star}(\tilde{E}^{[2]}_{\star}, Z_2)$ qui, composé avec l'injection $H^{\star}(\tilde{E}^{[2]}_{\star}, Z_2) \rightarrow H^{\star}(F^{[2]}_{\star}, Z_2)$, donne l'identité. Il est évident que $\eta^{\star F}Sm^{k}_{2} = {}^{E}_{F}Sm^{k}_{2}$ pour $o \leqq k \leqq N_2$. D'après le theorème de Leray-Hirsch, l'isomorphisme canonique $H^{\star}(\tilde{E}^{[2]}_{a}, Z_2) \approx H^{\star}(B, Z_2) \otimes H^{\star}(F^{[2]}_{\star}, Z_2)$ est de la forme $\psi^{\star} \otimes \eta^{\star}$, où $\psi = \tilde{\varphi}^{[2]}_{\star}$.

THÉORÈME 1. — *Soit* (E, φ, B) *un espace fibré, localement trivial, de fibre type* F. *Supposons que l'espace fibré canoniquement associé* $(\tilde{E}^{[2]}_{\star}, \tilde{\varphi}^{[2]}_{\star}, B)$ *vérifie les hypothèses* (*a*) *et* (*b*) *ci-dessus. Alors la formule :*

$$(1) \qquad \sum_{j+k=N_2} \psi^{\star} X^{j}_{2} \cup {}^{E}_{F}Sm^{k}_{2} = o$$

détermine les classes caractéristiques $X^{j}_{2} \in H^{j}(B, Z_2)$, $o \leqq j \leqq N_2$, X^{0}_{2} *désignant la classe unité.*

Supposons qne la fibre de (E, φ, B) est $F = R^n$. Alors $N_2 = n$ et les conditions *a*) et *b*) sont vérifiées. Les classes X^{j}_{2} sont les classes caractéristiques généralisées de Thom (²). Si l'on fait intervenir le groupe de structure $\Gamma = O\ (n)$, on peut passer à l'espace fibré sphérique dont la fibre est la sphère unité S^{n-1} de R^n. La formule (1) donne alors le résultat classique de Wu-Hirsch : les classes X^{j}_{2} sont les classes caractéristiques de Stiefel-Whitney W^{j}_{2}.

Soit p premier impair. Soit (E, φ, B) un espace fibré de fibre S^{2n-1} et de groupe $U(n)$. Le groupe cyclique Z_p, engendré par la transformation $\theta : (z_k)^{n}_{1} \rightarrow (\exp(2\pi i/p) z_k)^{n}_{1}$, opère sans points fixes sur S^{2n-1}. Soit (E', φ', B) l'espace fibré quotient dont la fibre est un espace lenticulaire L^{2n-1}. L'indice de la fibre est ${}^{F}I_p = 2n$. $H^{\star}(L^{2n-1}, Z_p)$ est engendré par les classes de Smith ${}^{F}Sm^{k}_{p}$, $o \leqq k < 2n$. Des hypothèses analogues à *a* et *b* sont alors vérifiées. On peut restreindre $H^{\star}(L^{2n-1}, Z_p)$ au sous-anneau engendré par les classes de dimension paire. Par l'application du théorème de Leray-Hirsch, on obtient la formule :

$$(2) \qquad \sum_{j+k=n} \pm \varphi'^{\star} X^{2j}_{p} \cup {}^{E}_{F}Sm^{2k}_{p} = o.$$

Soit (E'', φ'', B'') l'espace fibré ayant pour fibre l'espace de base P^{2n-2} de la fibration de S^{2n-1} en cercles S^1. Z_p, toujours engendré par θ, opère sans points fixes sur S^1. On peut donc appliquer le théorème de Leray-Hirsch à l'espace fibré $(E', \overline{\varphi}, E'')$ de fibre L^1. On obtient ${}^{E}_{F}Sm^{2}_{p} = \overline{\varphi}^{\star} V^{2}_{p}$, où V^{2}_{p} désigne la classe fondamentale de la fibration $E \rightarrow E''$ de fibre S^1.

THÉORÈME 2. — *Soit* (E, φ, B) *un espace fibré sphérique de fibre* S^{2n-1} *et de groupe* $U(n)$. *Alors les classes caractéristiques* $X^{2j}_{p} \in H^{2j}(B, Z_p)$, $o \leqq j \leqq n$,

déterminées par la formule (2) *coïncident avec les classes de Chern* C_p^{2j} *réduites modulo p.*

Soit toujours p premier impair. Supposons que : a', l'indice de la fibre ${}^{F}I_p = N_p$ est un nombre fini de la forme $2N(p-1)$; b', $H^*(F_*^{[p]}, Z_p)$ est engendré par 1 et par $(-1)^{k'}.\,{}^{F}Sm_p^k$, $0 < k < N_p$, où k' est le plus grand entier $\leq (k+1)/2$; c', $\pi_1(B)$ opère trivialement sur $H^*(F_*^{[p]}, Z_p)$. Il existe donc un homomorphisme $\eta^* : H^*(F_*^{[p]}, Z_p) \to H^*(E_*^{[p]}, Z_p)$.

Prenons t^α, $1 < \alpha < p$, comme générateur du groupe Z_p qui opère sur la fibre. On sait que les nouvelles classes de Smith sont $\alpha^{k'}.{}^{F}Sm_p^k$. Le changement de générateur définit un homomorphisme qui induit l'identité sur $H^*(B, Z_p)$. Les classes $X_p^j \in H^j(B, Z_p)$ restent donc invariantes. Alors :

$$(5)\qquad \sum_{j+k=N_p} \pm\, \psi^* X_p^j \cup \alpha^{k'}.{}^{E}_{F}Sm_p^k = 0.$$

On a : $\alpha^{k'} = 1 \bmod. p$. On sait que k doit être de la forme $2r(p-1)$. Il en résulte que, pour tout $j \neq N_p - 2r(p-1)$ les classes X_p^j sont nulles.

THÉORÈME 3. — *Soit* (E, φ, B) *un espace fibré, localement trivial, de fibre type* F. *Supposons que l'espace fibré canoniquement associé* $(\tilde{E}_*^{[p]}, \tilde{\varphi}_*^{[p]}, B)$ *vérifie les hypothèses* a', b' *et* c' *ci-dessus. Alors la formule :*

$$(6)\qquad \sum_{j+k=N} \pm\, \psi^* X_p^{2j(p-1)} \cup {}^{E}_{F}Sm_p^{2k(p-1)} = 0,$$

détermine les classes caractéristiques $X_p^{2j(p-1)} \in H^{2j(p-1)}(B, Z_p)$, $0 \leq j \leq N$, X_p^0 *désignant la classe unité.*

Supposons que (E, φ, B) est un espace fibré de fibre $F = R^{2n}$, de base B paracompacte et de groupe $\Gamma = SO(2n)$. On sait que $N_p = 2n(p-1)$ et que les hypothèses a', b' et c' sont vérifiées. $(\tilde{E}_*^p, \varphi_*^p, B)$ contient un espace fibré sphérique dont la fibre est $S^{2n(p-1)-1}$ et dont le groupe est l'image de $SO(2n)$ par l'application diagonale : $SO(2n) \to SO(2n(p-1))$. Par passage au quotient, on obtient un sous-espace fibré de $(\tilde{E}_*^{[p]}, \tilde{\varphi}_*^{[p]}, B)$ ayant pour fibre un espace lenticulaire (dans le sens de De Rham) $L^{2n(p-1)-1}$. Soit $\varnothing$: $H^q(B, Z_p) \to H^{q+2n}(A', Z_p)$ l'isomorphisme de Thom. Les classes $X_p^{2j(p-1}$ déterminées par le théorème 3 vérifient la formule

$$(7)\qquad \mathcal{P}_p^j \varnothing . 1 = \varnothing . X_p^{2j(p-1)}, \qquad (0 \leq j \leq n).$$

On raisonne par récurrence sur la dimension de la fibre. Pour $n = 1$ la formule (7) est évidente. La décomposition de (E, φ, B) en somme de Whitney permet d'écrire : $\varnothing . 1 = \varnothing_1 . 1 \otimes \varnothing_2 . 1$. L'application de la puissance réduite de Steenrod (avec la notation de Serre) donne :

$$\mathcal{P}_p^j \varnothing . 1 = \Sigma_{r+s=j} \mathcal{P}_p^r \varnothing_1 . 1 \otimes \mathcal{P}_p^s \varnothing_2 . 1 = \Sigma_{r+s=j} \varnothing_1 . X_{1,p}^{2r(p-1)} \otimes \varnothing_2 . X_{2,p}^{2s(p-1)}.$$

D'après le théorème 2, les classes $X_p^{2j(p-1)}$ se composent comme des classes de Chern. Alors : $\mathcal{P}_p^j \emptyset . 1 = \emptyset . \Sigma_{r+s=j} X_{1,p}^{2r(p-1)} \otimes X_{2,p}^{2s(p-1)} = \emptyset . X_p^{2j(p-1)}$.

THÉORÈME 4. — *Soit* (E, φ, B) *un espace fibré de fibre* $F = R^{2n}$, *de base* B *paracompacte et de groupe* SO($2n$). *Alors les classes caractéristiques* $X_p^{2j(p-1)} \in H^{2j(p-1)}(B, Z_p)$, $0 \leqq j \leqq n$, *déterminées par la formule* (6) *coïncident avec les classes* $Q_p^{2j(p-1)}$ *de Wu* ([1]) *définies par* (7)

([1]) WEN-TSU WU, Cours à l'Institut H. Poincaré, 1958; *Colloque de Strasbourg*, 1951.

([2]) R. THOM, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182; *Colloque de Strasbourg*, 1951.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Un théorème de point fixe pour les rétractes des espaces convexoïdes*. Note (*) de M. **ARISTIDE DELEANU**, transmise par M. Jean Leray.

Cette Note fait suite au Mémoire de Jean Leray sur les équations et les transformations ([1]). Nous en conservons la terminologie : Un espace topologique compact est dit *simple*, quand ses groupes de cohomologie dans le sens de Čech-Alexander à coefficients rationnels sont ceux d'un point. Un espace topologique E est dit *convexoïde* s'il possède un recouvrement $(U_\alpha)_{\alpha \in A}$ tel que :

a. Les parties U_α sont fermées et simples;

b. L'intersection d'un nombre fini d'ensembles U_α ou bien est vide, ou bien appartient à la famille (U_α);

c. Pour chaque point $x \in E$ et chaque voisinage V de x, il existe un nombre fini d'ensembles $(U_{\alpha_i})_{i=1,\ldots,p}$ tels que

$$x \in \operatorname{int}\left(\bigcup_{i=1}^{p} U_{\alpha_i}\right) \subset \bigcup_{i=1}^{p} U_{\alpha_i} \subset V.$$

THÉORÈME. — *Soit* C *un espace compact qui est un rétracte d'un espace convexoïde simple* E. *Soit* $(D_i)_{i=1,\ldots,n}$ ($n \neq 1$) *une famille de parties ouvertes de* C, *telles que* $\overline{D}_i$ *soient des rétractes de* E, *deux à deux disjoints. Soit* f *une application continue de* $C - \bigcup_{i=1}^{n} D_i$ *dans* C, *telle que :*

1° $f(\dot{D}_i) \subset \overline{D}_i$ ($i = 1, \ldots, n$), *où* $\dot{D}_i$ *désigne la frontière de* D_i : $\dot{D}_i = \overline{D}_i - D_i$.

2° *La restriction* $f | \dot{D}_i$ *admet une extension* f_i *qui applique* $\overline{D}_i$ *en lui-même.*

Dans ces conditions, f *a au moins un point fixe* x_0 *dans* $C - \bigcup_{i=1}^{n} D_i : f(x_0) = x_0$.

Démonstration. — Supposons que f n'a pas de point fixe sur $\bigcup_{i=1}^{n} \dot{D}_i$. Soit $\tilde{f}$

l'application continue de C en lui-même définie de la façon suivante : $\tilde{f}(x)=f_i(x)$ si $x\in\overline{D}_i (i=1, \ldots, n)$ et $\tilde{f}(x)=f(x)$, si $x\in C-\bigcup_{i=1}^{n} D_i$. Soient r une rétraction de E sur C, r_i une rétraction de E sur $\overline{D}_i$; notons $G_i=\overset{-1}{r}(D_i)$, $C_i=\overset{-1}{r_i}(D_i) (i=1, \ldots, n)$ et $G_0=\overset{-1}{r}\left(C-\bigcup_{i=1}^{n}\overline{D}_i\right)$. Les G_i et C_i, donc aussi les $G_i\cap C_i$ sont des parties ouvertes de E.

Dans ce qui suit on utilise l'indice $i\{x=g(x)\in O\}$, défini page 212 de ([1]), pour chaque application continue g de E en lui-même et pour chaque partie ouverte O de E, telle que $\dot{O}$ ne contient aucun point fixe de g. Nous noterons cet indice plus brièvement par $i_g(O)$.

L'ensemble $E-\bigcup_{i=0}^{n} G_i$ ne contient aucun point fixe de l'application $\xi=\tilde{f}r$ de E en lui-même. Il en résulte

$$(1)\qquad i_\xi(E)=\sum_{i=0}^{n} i_\xi(G_i);$$

E étant simple :

$$(2)\qquad i_\xi(E)=\Lambda_\xi(E)=1,$$

où $\Lambda_\xi(E)$ est le nombre de Lefschetz de ξ [*voir* ([1]) p. 162].

Puisque $\xi(\overline{G}_i)\subset\overline{D}_i$ et que $\xi\,|\,\overline{D}_i=f_i$, les points fixes de $\xi\,|\,\overline{G}_i$ sont ceux de f_i, donc ils sont dans D_i; par suite ils sont hors de $\dot{\widehat{G_i\cap C_i}}$ et hors de $\overline{G}_i-(G_i\cap C_i)$.

Il s'ensuit que le nombre $i_\xi(G_i\cap C_i)$ est défini et l'on a

$$(3)\qquad i_\xi(G_i)=i_\xi(G_i\cap C_i).$$

Puisque $r(\overline{G}_i)\subset\overline{r(G_i)}=\overline{D}_i$, $x\in\overline{G}_i$ entraîne $r(x)\in\overline{D}_i$, donc $\xi(x)\in\overline{D}_i$, donc $r_i\xi(x)=\xi(x)$ et [([1]), p. 212] :

$$(4)\qquad i_\xi(G_i\cap C_i)=i_{r_i\xi}(G_i\cap C_i).$$

Considérons les ensembles ouverts $\overset{-1}{\xi}(D_i)$, $G_i\cap C_i$ et $H_i=\overset{-1}{\xi}(D_i)\cap G_i\cap C_i$. Les points fixes de $r_i\xi$ sont dans $\overline{D}_i$; ce sont donc les points fixes de

$$r_i\xi\,|\,\overline{D}_i=r_i\tilde{f}r\,|\,\overline{D}_i=r_i\tilde{f}\,|\,\overline{D}_i=r_if_i=f_i$$

et ils sont par conséquent dans D_i. En tenant compte de cela, on peut prouver que les points fixes de $r_i\xi$ sont hors de $\overline{(G_i\cap C_i)}-H_i$ et hors de $\overline{\overset{-1}{\xi}(D_i)}-H_i$; il s'ensuit que

$$(5)\qquad i_{r_i\xi}(G_i\cap C_i)=i_{r_i\xi}(H_i)=i_{r_i\xi}\left(\overset{-1}{\xi}(D_i)\right).$$

Considérons les applications suivantes : ξ, de E dans C et $r_i \mid C$, de C dans E. Comme $C - D_i$ ne contient aucun point fixe de ξr_i, on peut appliquer le théorème de (1) (p. 224) :

$$(6) \qquad i_{r_i \xi}\left(\overset{-1}{\xi}(D_i)\right) = \Lambda_{r_i \xi}(E) = 1.$$

On déduit des relations (1) à (6) :

$$i_\xi(G_0) = 1 - n \neq 0,$$

ce que signifie (1) que G_0 contient au moins un point fixe x_0 de ξ : $\xi(x_0) = x_0$. Il en résulte que $r(x_0) \in C - \bigcup_{i=1}^{n} \overline{D}_i$, donc

$$x_0 = r(x_0) \in C - \bigcup_{i=1}^{n} \overline{D}_i \qquad \text{et} \qquad x_0 = \xi(x_0) = \tilde{f} r(x_0) = \tilde{f}(x_0) = f(x_0).$$

Remarques. — *a.* Le théorème vaut aussi pour $n = 0$.

b. Lorsque E est un cube de Tychonoff, C et $\overline{D}_i$ sont des rétractes absolus dans le sens généralisé de (2); dans ce cas particulier, le théorème a été démontré récemment par D. G. Bourgin (3), en utilisant toutefois une autre méthode, fondée sur une notion d'indice qu'il avait définie auparavant.

Plus généralement, E peut être une partie compacte et convexe d'un espace vectoriel topologique localement convexe L. La condition 2° est remplie, par exemple, dans le cas où chaque sous-espace $\overline{D}_i$ est métrisable; en effet, d'après un théorème dû à Dugundji (4), l'application $f \mid \dot{D}_i$ de $\dot{D}_i$ dans E peut être prolongée à une application g_i de $\overline{D}_i$ dans E. Il suffit alors de prendre $f_i = r_i g_i$. En particulier, cela arrive lorsque l'espace vectoriel L est normé.

c. Il y a des espaces convexoïdes simples qui ne sont pas rétractes absolus, même au sens de (2); en effet, on sait (5) que la boule unitaire dans un espace de Hilbert convenable, muni de la topologie faible, n'est pas même rétracte absolu de voisinage ; d'autre part, elle est convexoïde et aussi simple, puisqu'elle est compacte et homotope en elle-même à un point.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) J. Leray, *J. Math. pures et appl.*, 24, 1945, p. 95-248.
(2) C. W. Saalfrank, *Fund. Math.*, 36, 1949, p. 93-108.
(3) D. G. Bourgin, *Revue de Math. pures et appl.*, Acad. R. P. R., 2, 1957, p. 371-374.
(4) J. Dugundji, *Pacific J. Math.*, 1, 1951, p. 353-367.
(5) E. Michael, *Pacific J. Math.*, 3, 1953, p. 769-805.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations aux dérivées partielles du premier ordre.* Note (*) de M. **Rolf Nevanlinna**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soient L_x^m et L_y^n deux espaces linéaires normés, de dimensions $m \leqq \infty$ et $n \leqq \infty$, et $f(x, y)$ un opérateur linéaire, défini pour $|x - x_0| \leqq r_x$, $|y - y_0| \leqq r_y$ et transformant l'espace L_x^m en L_y^n. Désignons par $f(x, y)\,dx$ l'image du vecteur $dx \in L_x^m$ dans l'espace L_y^n. Il s'agit de la solution de l'équation

$$dy = f(x, y)\,dx \qquad (y(x_0) = y_0), \tag{1}$$

où dy est la différentielle, prise au sens de M. Fréchet, de la fonction cherchée $y(x)$.

2. Dans le cas $m = 1$, l'équation (1) se réduit à un système normal. Supposons que l'opérateur $f(x, y)$ soit continu en x et qu'il satisfasse à une condition de Lipschitz (ou à la condition plus générale de Osgood) on montre, suivant la méthode polygonale de Cauchy, l'existence et l'unicité d'une fonction $y(x)$ qui satisfait à l'équation (1) et prend la valeur y_0 pour $x = x_0$.

Passons au cas général $m > 1$. Soit x un point quelconque du domaine $0 < |x - x_0| < r_x$. Si l'on fait la restriction de l'équation (1) à la droite $x_0 x$, on aura une solution unique du problème restreint; désignons par $\bar{y}(x)$ la valeur de cette intégrale normale au point donné x. Il en résulte que : s'il y a une solution de l'équation générale (1), prenant la valeur y_0 pour $x = x_0$, il n'en existe qu'une seule, et celle-ci coïncide avec la fonction $\bar{y}(x)$ que nous venons de construire.

En vertu de notre construction, la fonction $\bar{y}(x)$ satisfait à l'équation (1) si l'on prend la différentielle dx linéairement dépendant du vecteur $x - x_0$. Pour qu'il en soit de même pour une direction quelconque de dx, il est nécessaire d'introduire une condition supplémentaire.

3. Pour formuler cette condition d'intégrabilité, nous nous bornerons au cas où l'équation (1) est linéaire et homogène

$$dy = f(x)\,dx\,y, \tag{1'}$$

$f(x)$ étant une fonction vectorielle, continue en x et bilinéaire en dx et y. La méthode que nous allons exposer s'applique aussi avec quelques légères modifications au cas général non linéaire.

Soit l, une ligne polygonale joignant deux points x_1, x_2 donnés dans la sphère $|x - x_0| < r_x$. Sur cette ligne, l'équation (1') est normale. Partant d'une valeur y_1 au point x_1, l'intégration suivant l conduit à une valeur finale bien déterminée x_2, et l'on a

$$y_2 = T_l y_1,$$

où T_l est un automorphisme de l'espace L_y^n. Par suite de l'unicité de la solu-

tion d'un système normal (1'), on aura les deux relations :

1° $$T_{l_1 l_2} = T_{l_1} T_{l_2};$$

2° $$T_l T_{l_{-1}} = T_{l_{-1}} T_l = I \text{ (transformation identique)}.$$

Ainsi, à toute équation aux dérivées partielles linéaire et homogène, on peut associer un semi-groupe d'automorphismes T_l de l'espace L^n_y satisfaisant aux postulats 1° et 2°. Réciproquement, à tout système des transformations T_l satisfaisant à ces postulats et à certaines conditions supplémentaires, concernant leur continuité et différentiabilité, on peut faire correspondre une équation différentielle (1').

Revenons à la fonction $y = y(x)$, construite au n° 2. On démontre aisément qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'elle satisfasse à l'équation (1'), pour toute direction du vecteur dx est que la relation

(3) $$T_\gamma = I$$

soit vérifiée pour toute ligne polygonale γ fermée, située dans la sphère $|x - x_0| < r_x$. Dans une Note ultérieure nous allons remplacer la condition intégrale (3) par une condition différentielle, qui, en particulier, contient les conditions d'intégrabilité classiques pour un système (1').

Dans la théorie des équations aux dérivées partielles du premier ordre, il est souvent utile de passer à une étude directe du système associé, formé par les transformations d'un groupe qui satisfait aux postulats 1° et 2°. Un exemple intéressant est fourni par la théorie du parallélisme sur une variété différentiable V^m de dimension $m \leq \infty$. Soit V_1 une portion de V^m dont les points p admettent une représentation paramétrique biunivoque $p = p(x)$, où le point x varie dans une sphère $|x - x_0| < r_x$ de l'espace linéaire normé L^m_x. Cela étant, on définit le parallélisme d'un champ des vecteurs $v \in L^m_x$, suivant une courbe orientée $l = \overrightarrow{x_1 x_2}$, à l'aide de la relation $v_2 = T_l v_1$, où T_l est un automorphisme de l'espace L^m_x, possédant les propriétés 1° et 2°.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les transformations des fonctions non analytiques*. Note (*) de M. **Anton Bilimovitch**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Dans une Note précédente [1], nous avons démontré qu'à chaque fonction complexe non analytique correspond un vecteur, respectivement un complexe, qui représente la mesure vectorielle ou complexe de déflexion (d'« analyticité ») de la fonction non analytique au point considéré. Pour cette mesure $B_{x,y}(w)$ de la fonction $w = u(x, y) + iv(x, y)$ nous pouvons écrire, avec quelques

modifications de nos notations précédentes, les expressions suivantes

$$\vec{B}_{x,y}(w) = \operatorname{grad} u + [\vec{k}, \operatorname{grad} v],$$

$$B_{x,y}(w) = u_x - v_y + i(u_y - v_x) = w_x + iw_y = \dot{w}^{(0)} - \dot{w}^{\left(0+\frac{\pi}{2}\right)},$$

où $\dot{w}^{(0)}$ est la dérivée de la fonction w dans la direction déterminée par l'angle θ avec l'axe Ox, les autres notations étant évidentes.

Si la fonction w est analytique, nous avons $B_{x,y}(w) = 0$ et les équations de Cauchy $u_x = v_y$, $u_y = -v_x$. Réciproquement, si les fonctions $u(x, y)$, $v(x, y)$ satisfont : 1° chacune d'elles, comme fonction de variables réelles, aux conditions bien connues d'existence de la différentielle totale au sens de Stolz-Fréchet (2) et 2° comme ensemble de deux fonctions dans l'expression $w = u + vi$, à la condition $B_{x,y}(w) = 0$, c'est-à-dire aux équations de Cauchy, la fonction w est analytique.

Si les fonctions u et v satisfont aux conditions 1°, mais $B_{x,y}(w) \neq 0$, on peut dire que la fonction w est non analytique.

En suivant E. Picard (3), qui le premier a posé le problème de généralisation de fonctions analytiques, en se basant sur la généralisation du système d'équations de Cauchy, introduisons une autre fonction complexe

$$\omega(x, y) = \xi(x, y) + \eta(x, y)i \qquad \text{avec} \quad B_{x,y}(\omega) = \xi_x - \eta_y + i(\xi_y + \eta_x),$$

et supposons que par les équations $\xi = \xi(x, y)$, $\eta = \eta(x, y)$ les variables x, y soient exprimées en fonction de ξ et η. Alors, après changement de variables, nous pouvons écrire

$$B_{\xi,\eta}(w) = \frac{i}{\delta_\omega}(\omega_x w_y - \omega_y w_x), \qquad \delta_\omega = \xi_x \eta_y - \xi_y \eta_x,$$

formule qui joue un rôle fondamentale dans la théorie de transformations des fonctions complexes, analytiques et non analytiques. De cette formule on peut tirer les conséquences suivantes :

1° Si les fonctions w et ω sont toutes deux analytiques, la fonction $w(\xi, \eta)$ est aussi analytique [E. Picard (4)].

2° Si l'une des fonctions $w(x, y)$, $\omega(x, y)$ est analytique et l'autre non analytique, la fonction $w(\xi, \eta)$ est non analytique.

3° Si la fonction $w(x, y)$ est non analytique, on peut écrire un système d'équations aux dérivées partielles pour telles fonctions non analytiques

$$\omega(x, y) = \xi(x, y) + i\eta(x, y)$$

qui transforment la fonction $w(x, y)$ d'une forme non analytique en une fonction $w(\xi, \eta)$ d'une forme analytique. La condition, nécessaire et suffisante, d'analyticité de la fonction $w(\xi, \eta)$ a la forme $B_{\xi,\eta}(w) = 0$ et donne

le système d'équations aux dérivées partielles

$$(1)\quad \begin{cases} v_y \dfrac{\partial \xi}{\partial x} - v_x \dfrac{\partial \xi}{\partial y} + u_y \dfrac{\partial \eta}{\partial x} - u_x \dfrac{\partial \eta}{\partial y} = 0, \\ u_y \dfrac{\partial \xi}{\partial x} - u_x \dfrac{\partial \xi}{\partial y} - v_y \dfrac{\partial \eta}{\partial x} + v_x \dfrac{\partial \eta}{\partial y} = 0, \end{cases}$$

pour la détermination des fonctions inconnues $\xi = \xi(x, y)$, $\eta = \eta(x, y)$ de la transformation cherchée. En première ligne, on peut utiliser ce système pour la transformation de quelques fonctions $w(x, y)$ particulières non analytiques à l'aide d'une fonction $\omega(x, y)$ de propriétés correspondantes au système (1). Par exemple, si

$$u = -10x^2 + 68xy - 48y^2 + 6x + 3y, \qquad v = 24x^2 - 28xy - 20y^2 + 9x - 15y$$

la fonction $w = u + vi$ est non analytique et les fonctions $\xi = 2x + y$, $\eta = 3x - 5y$ d'une fonction $\omega(\xi, \eta)$ qui est aussi non analytique, satisfont au système (1) et donnent la fonction $w(x, y) = w(\xi, \eta) = 2(\xi^2 - \eta^2) + 3\xi + (4\xi + 3)\eta i$ qui est analytique par rapport à la variable $\xi + \eta i$. D'autre part, le système (1) peut servir à la transformation des fonctions w arbitraires non analytiques à l'aide des fonctions de transformation ω du type donné. Par exemple, pour une fonction arbitraire $w = u + iv$ le système (1) détermine les coefficients constants de la transformation linéaire par rapport aux u et v,

$$\xi = \alpha u + \beta v, \qquad \eta = \gamma u + \delta v$$

sous la forme suivante : $(a^2 + b^2)\xi = au + bv$, $(a^2 + b^2)\eta = -bu + av$, où a et b sont constants à condition que $a^2 + b^2 \neq 0$. Cette transformation donne pour chaque fonction $w(x, y)$ non analytique une forme analytique $w(u, v) = w(\xi, \eta) = a\xi - b\eta + i(b\xi + a\eta)$ par rapport à la variable $\xi + \eta i$.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 594.

(2) *Nouv. Ann. de Math.*, 4e série, **12**, 1912, p. 385-403 et 433-449; **19**, 1919, p. 25-219.

(3) *Comptes rendus*, **112**, 1891, p. 1399.

(4) *ibid.*, p. 685.

FONCTIONS HARMONIQUES. — *Introduction de l'effilement dans une théorie axiomatique du potentiel.* Note de Mme **Rose-Marie Hervé** et M. **Marcel Brelot**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On poursuit, en suivant de près la théorie classique qui s'adapte souvent aussitôt, la théorie axiomatique des fonctions surharmoniques développée dans trois Notes précédentes. On donne quelques propriétés essentielles et quelques applications de la notion d'effilement.

1. Nous poursuivons la théorie introduite dans trois Notes I, II, III [1] et un article S [2], avec les mêmes définitions et notations. Nous emploierons aussi, au lieu des termes p-fonction, $\bar{p}$-fonction, $\bar{p}^\star$-fonction, le langage classique pris au nouveau sens généralisé : fonction harmonique, surharmonique au sens large, surharmonique.

Nous supposerons Ω à base dénombrable, les axiomes 1, 2, 3, 4′ et l'existence d'un potentiel > 0 (donc d'un potentiel fini continu $V_0 > 0$), ce qui entraîne, dans tout ouvert $\omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$ (topologie de $\bar{\Omega}$), l'existence d'une fonction harmonique de borne inférieure > 0.

Définition. — Dans Ω, un ensemble E est dit *effilé* en $x_0 \notin E$, si $x_0 \notin \bar{E}$, ou s'il existe une fonction surharmonique $v > 0$ dans Ω (dite associée) telle que $\liminf_{x \in E,\ E \to x_0} v(x) > v(x_0)$. On dira que E est effilé en $x_0 \in E$, si x_0 est polaire et $E - x_0$ effilé en x_0.

Théorème 1. — *Pour que* E *soit effilé en* $x_0 \notin E$, *il faut et il suffit que, pour une* (*ou chaque*) *fonction surharmonique* $w > 0$, *finie continue en* x_0 *et un voisinage* $\mathcal{V}$ *de* x_0 :

$$R_w^{\mathcal{V} \cap E}(x_0) \quad [\textit{égal à } \hat{R}_w^{\mathcal{V} \cap E}(x_0)] \textit{ soit} < w(x_0).$$

Corollaire. — *L'effilement a le caractère local.*

Car, soit ω régulier contenant x_0, E réduit à son intersection avec un voisinage assez petit de x_0. Si V_1 est surharmonique > 0, posons $\mathring{V}_1 = (\hat{R}_{V_1}^E)_\Omega$, $V = V_1 - \int \mathring{V}_1 \, d\rho_x^\omega$. On montre que $\mathring{V}_1 - \int \mathring{V}_1 \, d\rho_x^\omega = (\hat{R}_V^E)_\omega$, ce qui, pour $V_1 = V_0$, permet de conclure.

Théorème 2. — *L'ensemble des points d'un ensemble* E *où* E *est effilé est polaire.*

On considère une base dénombrable ω_i de Ω. Pour tout point polaire $x \in E$ où $E - x$ est effilé, il existe $\omega_i \ni x$ tel que $\hat{R}_{V_0}^{E \cap \omega_i}(x) = \hat{R}_{V_0}^{(E - x) \cap \omega_i}(x) < V_0(x)$; donc x fait partie de l'ensemble des points de $E \cap \omega_i$ où $\hat{R}_{V_0}^{E \cap \omega_i} < V_0$.

Corollaire. — *Les ensembles polaires sont caractérisés comme les ensembles effilés en tout point, ou en chacun de leurs points.*

2. Cas des ensembles fermés. — Lemme 1. — *Étant donné* ω *ouvert, il existe dans* Ω *un potentiel fini continu* > 0, *non harmonique dans chacun des domaines* δ_i *de* ω.

Dans δ_i soit en effet K_i compact non polaire. $\hat{R}_{V_0}^{K_i}$, non harmonique dans δ_i, peut être « régularisée » au voisinage de K_i par des opérations de remplacement d'une fonction v par $\int v \, d\rho_x^\omega$. Une série, à coefficients convenables, des fonctions obtenues répond à la question.

Théorème 3. — *Soit* E *fermé. Pour que* E *soit non effilé en* $x_0 \in \overset{\star}{E}$, *il faut et il*

suffit qu'il existe dans $\complement E$ *une fonction surharmonique* $\sigma > 0$, *tendant vers zéro en* x_0.

Car, si E n'est pas effilé, on utilise le potentiel V du lemme et $V - \hat{R}_V^E$. Si E est effilé, il y a incompatibilité avec une fonction σ de l'énoncé. On le voit (comme on l'a fait en théorie classique) en introduisant, au voisinage, u surharmonique, valant -1 en x_0, $\geq +1$ sur $E - x_0$. On montre que $u + \lambda\sigma + \varepsilon\gamma$ (γ surharmonique, infinie en x_0), pour λ convenable, indépendamment de $\varepsilon > 0$, est, au voisinage de x_0, ≥ 0 sur $\complement E$, d'où $\liminf_{x \to x_0,\, x \neq x_0} u \geq 0$.

COROLLAIRE. — *Si* E *est effilé en* $x_0 \in \overset{*}{E}$, *il existe un seul domaine composant* δ *de* $\complement E$ *tel que* $\complement \delta$ *est effilé en* x_0.

3. APPLICATIONS. — Limitons-nous au cas de ω ouvert $\subset \overline{\omega} \subset \overline{\Omega} \subset \Omega_0 \subset \Omega$; soit f réelle sur la frontière $\overset{*}{\omega}$.

LEMME 2. — *Si f est bornée supérieurement,* $\limsup_{x \to x_0} \overline{H}_f^\omega \leq \limsup$ *de f en* x_0 *où* $\complement \omega$ *est non effilé.*

On introduit U harmonique > 0 dans Ω_0, W surharmonique > 0 dans $\Omega - \left(\complement \omega \cap \mathcal{V}\right)$ (où $\mathcal{V}$ est voisinage assez petit de x_0), tendant vers 0 en x_0. On peut faire en sorte que $\lambda U + \mu W$ admette, à la frontière de ω une lim inf majorant f, mais en x_0 une lim sup moindre que $\Lambda >$ lim sup de f en x_0.

D'autre part, grâce à l'axiome 4' :

LEMME 3. — *Si u est surharmonique localement bornée,* $\overline{H}_u^\omega$ *vaut la plus grande minorante harmonique dans* ω.

Car ces deux fonctions, prolongées par u et modifiées sur un ensemble polaire, deviennent surharmoniques.

THÉORÈME 4. — *Pour u surharmonique, localement bornée, de support* S,

$$\limsup_{x \in \complement S,\, x \to x_0} u = \limsup_{x \in \overset{*}{S},\, x \to x_0} u \qquad \left(x_0 \in \overset{*}{S}\right);$$

de sorte que la continuité en x_0 de la restriction de u sur S *entraîne la continuité de u dans Ω en x_0.*

On reprend encore un raisonnement classique ([3]), en supposant l'inégalité $>$, considérant un nombre λ strictement compris entre les deux membres et l'ouvert δ où $u > \lambda$ (qui est effilé en x_0, d'où $\complement \delta$ non effilé).

THÉORÈME 5. — *Si f est finie continue sur* ω, $\underline{H}_f^\omega = \overline{H}_f^\omega$, *et cette fonction harmonique* H_f^ω *tend vers f en tout point-frontière où* $\complement \omega$ *est non effilé.*

Au sens du problème de Dirichlet (Note I), pour ω connexe, les filtres de

voisinages des points de $\overset{*}{\omega}$ et toutes les fonctions surharmoniques au sens large, f est résolutive; la résolutivité entraîne la résolutivité absolue, et la mesure de Daniell est une mesure de Radon sur $\overset{*}{\omega}$ (mesure harmonique) ([4]). Adaptation à ω non connexe. Signalons par exemple que la mesure harmonique nulle de $e \subset \overset{*}{\omega}$ se traduit pour la fonction caractéristique par $\overline{H}\varphi_l = 0$, et la propriété se conserve par agrandissement de ω ([5]).

4. Cas des ensembles ouverts. — Soit ω ouvert $\subset \overline{\omega} \subset \Omega$.

Théorème 6. — *L'ensemble des points-frontière où ω est effilé est de mesure harmonique nulle pour ω.*

En effet, à peu près comme on l'a fait dans le cas classique ([6]), on a, pour V_0 et $V'_0 = \hat{R}^{\omega}_{V_0}$, la propriété $H^{\omega}_{V_0} = H^{\omega}_{V'_0}$ parce qu'elles sont égales à la plus grande minorante harmonique dans ω. Donc V_0 et V'_0 ne diffèrent sur $\overset{*}{\omega}$ que sur un ensemble de mesure harmonique nulle. On obtient le théorème en raisonnant comme pour le théorème 2 à l'aide des ω_i.

5. Topologie fine. — Les ensembles contenant x_0 et de complémentaire effilé en x_0 sont les voisinages de x_0 dans la topologie $\mathfrak{T}$ (dite fine, comme dans le cas classique selon Cartan), la moins fine rendant continues les fonctions surharmoniques > 0 dans Ω. La topologie induite sur chaque domaine partiel est la topologie fine correspondante.

La limite « fine « (selon $\mathfrak{T}$), ou pseudo-limite, d'une fonction pour $x \in E$, $x \to x_0 (x_0 \notin E,\ x_0 \in \overline{E}$, E non effilé en $x_0)$ vaut la limite en topologie initiale lorsqu'on ôte de E un ensemble convenable effilé en x_0.

Comme exemple d'intérêt, signalons une adaptation du cas classique ([7]) :

Théorème 7. — *Toute fonction surharmonique > 0 dans un ouvert ω admet, au point x_0 où $\complement\omega$ est effilé, une limite fine > 0.*

([1]) M. Brelot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688; 246, 1958, p. 2334 et 2709.

([2]) M. Brelot, *Séminaire sur la théorie du potentiel*, Institut H. Poincaré, 1956-1957, p. 6-01.

([3]) M. Brelot, *Bull. Sc. Math.*, 65, 1941, p. 72.

([4]) On se ramène au cas des constantes harmoniques, traité à la fin de S.

([5]) *Voir* en particulier la référence de la note ([3]).

([6]) *Voir* pour ce résultat, donné sous forme équivalente par De La Vallée-Poussin, une démonstration, adaptée ici, dans Brelot, *Bull. Acad. Roy. Sc. Liège*, 1939, p. 473.

([7]) M. Brelot, *Ann. Univ. Grenoble*, 22, 1946, p. 207-208.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le nombre des multilatères gauches d'ordre et genre donnés et sur la classification des courbes gauches algébriques.* Note (*) de M. **Bellino Antonio Rosina**, présentée par M. Paul Montel.

Dans la présente Note, je donne une méthode pour obtenir le nombre des multilatères gauches d'ordre n et de genre p donnés, ayant $n + p - 1$ sommets

de connexion, et je démontre que, en général, (sauf quelque exception qu'on peut déterminer), les multilatères trouvés sont des cas limites de courbes gauches algébriques irréductibles.

J'ai appliqué ma méthode pour les ordres $n \leqq 7$.

Soient $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ les côtés d'un multilatère L_n^p d'ordre n et de genre p, et soit $x_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ les sommets situés sur α_i. On a évidemment

$$(1) \qquad x_1 + x_2 + \ldots + x_n = 2n + 2p - 2,$$

formule qui peut être considérée comme une équation indéterminée aux *variables* $x_1, x_2, \ldots, x_n$, et qui, résolue en valeurs entières et positives

$$(1 \leqq x_i \leqq n - 1;\ i = 1, 2, \ldots, n),$$

donne un certain nombre de solutions arithmétiques.

Après avoir écarté les solutions géométriquement impossibles, chacune des solutions restantes donne un groupe de valeurs $[x_1, x_2, \ldots, x_n]$ d'une distribution possible des sommets le long des côtés $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$.

Pour construire effectivement tous les multilatères gauches L_n^p correspondant à chacune de ces distributions de sommets, j'applique le procédé arithmétique suivant :

Je suppose connaître tous les multilatères L_{n-1}^x, d'ordre $n - 1$ et de genre x (où x a des valeurs comprises entre zéro et le maximum possible du genre d'une courbe gauche algébrique du même ordre $n - 1$), et j'observe que, si s_y est une droite qui rencontre, hors des sommets, un nombre ν de côtés du multilatère L_{n-1}^x, on doit avoir

$$(2) \qquad L_{n-1}^x + s_y = L_n^p$$

(n et p étant donnés).

En appliquant la formule qui donne le genre d'une courbe dégénérée, on obtient l'équation (indéterminée) en x et y (considérées comme inconnues)

$$(3) \qquad x + y = p + 1$$

(où x est compris entre les limites indiquées, et $1 \leqq y \leqq n - 2$).

Ayant résolu (3) en valeurs entières et positives et écarté les solutions arithmétiques qui sont géométriquement impossibles, chacune des solutions restantes correspond à un L_n^p bien déterminé.

On peut ainsi construire effectivement tous les multilatères gauches existants, et non isomorphes, d'ordre n et de genre p avec $n + p - 1$ sommets de connexion qui se répartissent entre les groupes de distribution des sommets déjà déterminés.

Cela posé, par chaque multilatère L_n^p trouvé, on construit deux surfaces algébriques d'ordre minimum, respectivement d'ordre μ et d'ordre ν, F_μ et F_ν (dont F_μ irréductible) qui se couperont en L_n^p et une courbe complémentaire (irréductible ou réductible).

Soit T_ν une surface d'ordre ν passant par la courbe $\Gamma_{\mu\nu-n}$.

La surface du faisceau

$$F_\nu + \lambda T_\nu = 0 \tag{4}$$

qu'on obtient pour λ assez petit, coupe la surface F_μ, en dehors de la courbe $\Gamma_{\mu\nu-n}$, suivant une courbe gauche algébrique irréductible voisine de L_n^p. Comme cas limite de la courbe ainsi construite, on obtient, pour $\lambda = 0$, le multilatère même.

J'applique cette méthode effectivement pour $n \leqq 7$, et je trouve ainsi que, dans chaque famille et sous-famille de courbes gauches algébriques (d'ordre $n \leqq 7$) de la classification de G. Halphen (1) et M. Noether (2), il y a, comme cas limites, des multilatères de mêmes ordre et genre que les courbes de la famille (ou sous-famille), multilatères dont je détermine, le nombre et la nature.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) G. Halphen, *J. Éc. Polyt.*, **52**, 1882, p. 1-200; *Œuvres*, **3**, 1921, p. 261-455.

(2) M. Noether, *Abhand. Akad. d. Wissenschaften*, Berlin, 1882, Math. Abh., p. 1-120.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Détermination des solutions périodiques des équations différentielles non linéaires, dont les coefficients varient suivant une fonction créneau.* Note de M. **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous proposons une méthode permettant de déterminer les solutions périodiques, lorsque les coefficients de l'équation non linéaire du deuxième ordre sont de la forme $\hat{\hat{a}} = a_1 + a_2 . \hat{\hat{S}}(T)$, a_1 et a_2 étant des constantes et $\hat{\hat{S}}(T)$ la fonction créneau $(+1, -1, +1, \ldots)$ de période T. La méthode ne fait aucune hypothèse sur l'importance des termes non linéaires.

1. Nous représentons les phénomènes dans le plan de phase y; $y' = u$ et nous supposons qu'on sache exprimer la fonction $y(t)$ par des fonctions tabulées, lorsque les coefficients crénelés $\hat{\hat{a}}$, sont remplacés par des constantes a. C'est en particulier le cas de l'équation non linéaire

$$y'' + \hat{\hat{a}}\, y + \hat{\hat{\varepsilon}}\, y^3 = 0 \tag{1}$$

que nous allons prendre pour exemple dans cette Note. L'équation « adjointe » à coefficients constants

$$y'' + ay + \varepsilon y^3 = 0 \tag{2}$$

a pour courbes de phase la famille de quartiques

$$u^2 + ay^2 + \frac{\varepsilon}{2} y^4 = 2K. \tag{3}$$

Les courbes peuvent présenter quatre formes possibles suivant les signes des coefficients a et ε.

ε. a....	$-$	$+$
$-$	Toutes les courbes possèdent des branches infinies : il y a *toujours instabilité*	Les courbes autour de l'origine sont fermées ; les autres présentent des branches infinies : il y a *stabilité conditionnelle* CNS : $u_0^2 + ay_0^2 + \frac{\varepsilon}{2} y_0^4 = 2\mathrm{K} < \frac{a^2}{-\varepsilon}$
$+$	Toutes les courbes sont fermées : il y a *toujours stabilité*	Toutes les courbes sont fermées : il y a *toujours stabilité*

2. Traçons alors deux réseaux de courbes de phase, le premier correspondant aux valeurs

$$a_+ = a_1 + a_2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_+ = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

des paramètres de l'équation (1) lorsque $\hat{\hat{S}}(\mathrm{T}) = +1$.

Choisissons une origine des temps (sur l'axe des y par exemple) et graduons chaque courbe en temps, ce qui exige une simple quadrature. Sur un calque, répétons cette opération pour les valeurs

$$a_- = a_1 - a_2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_- = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

correspondant à $\hat{\hat{S}}(\mathrm{T}) = -1$. Superposons les deux réseaux et recherchons des solutions périodiques, de période T par exemple. Cela veut dire que nous devons trouver une courbe fermée, composée de deux parties, l'une sur le calque, l'autre sur le premier réseau, l'une du genre (a_-, ε_-), l'autre du genre (a_+, ε_+), chaque partie étant nécessairement parcourue pendant le temps T/2. Les conditions d'existence d'une solution périodique de période T s'écrivent, en prenant l'origine des temps sur Oy pour y et pour u :

$$(3) \qquad y_+\left(-\frac{\mathrm{T}}{4}\right) = y_-\left(+\frac{\mathrm{T}}{4}\right),$$

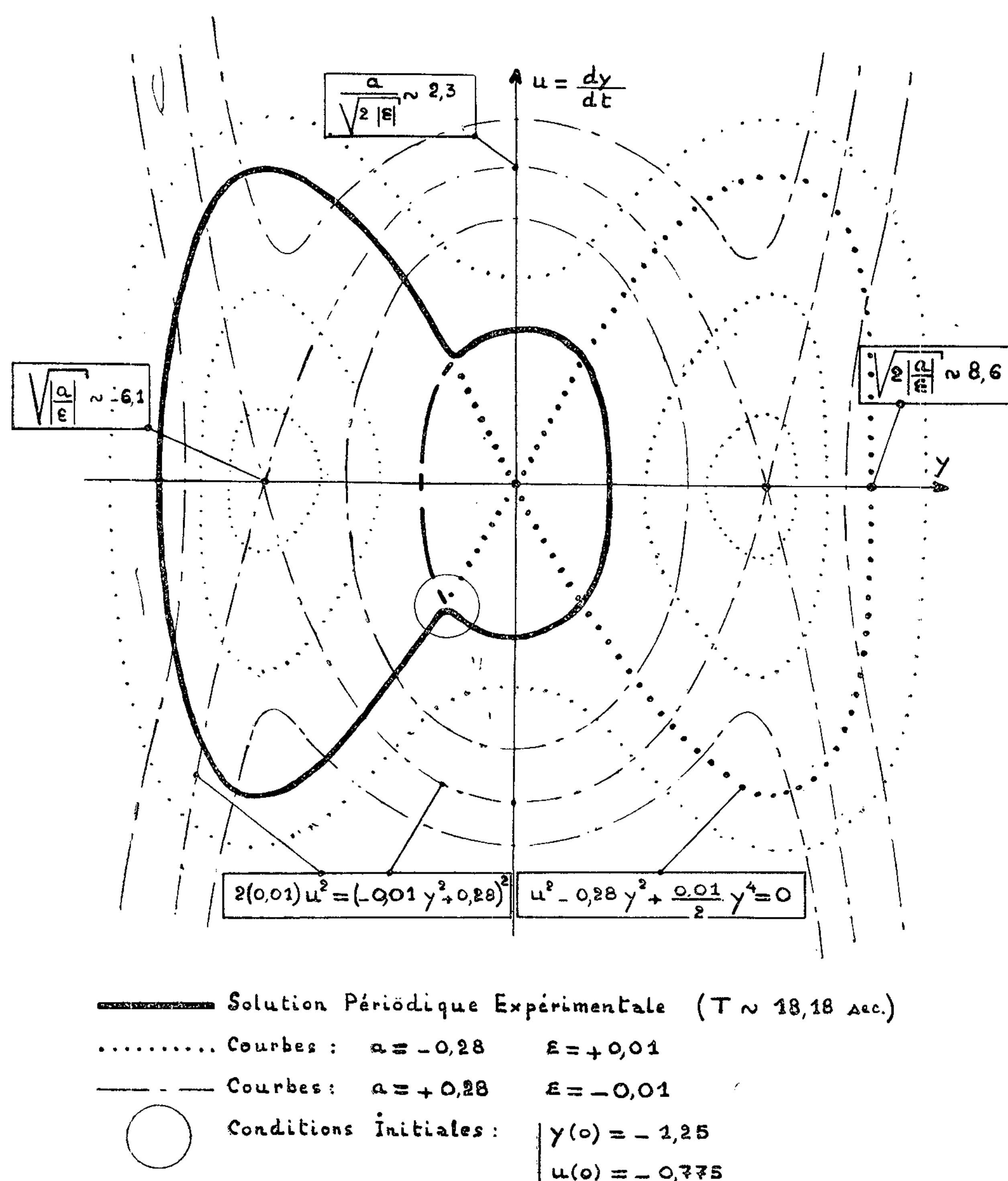
$$(4) \qquad u_+\left(-\frac{\mathrm{T}}{4}\right) = u_-\left(+\frac{\mathrm{T}}{4}\right).$$

Les mêmes conditions donnent les solutions périodiques de période 2T, à condition de prendre cette fois-ci l'origine des temps sur Oy pour y, mais sur Ou pour $u = y'$.

3. Nous avons cherché à comparer cette méthode graphique avec les résultats obtenus par une méthode analogique.

Nous avons simulé l'équation (1) $y'' + \hat{\hat{a}} y + \hat{\hat{\varepsilon}} y^3 = 0$, ayant pour coefficients $\hat{\hat{a}} = 0 + (0,28).\hat{\hat{S}}$, $\hat{\hat{\varepsilon}} = 0 - (0,01).\hat{\hat{S}}$ sur une machine de calcul analogique [1], le produit $\hat{\hat{S}}.y$ et le triple produit $\hat{\hat{S}}.y^3$ étant effectués sur des multiplieurs électroniques. Nous avons trouvé une solution périodique de période T = 18,18s,

le calcul démarrant à l'instant où le créneau $\overset{\wedge\wedge}{S}$ passe de $+1$ à -1 et ce pour des conditions initiales $y(0) = -1{,}25$, $u(0) = -0{,}775$; la figure montre le diagramme tracé par la machine.



Nous avons cherché l'existence de cette solution périodique avec la méthode de superposition des graphiques. La graduation exige l'utilisation de fonctions elliptiques classiques. Les conditions de périodicité donnent en divisant les deux conditions (3) et (4) membre à membre :

$$\frac{\sqrt{-m''_1-1}}{\sqrt{-m''_1+1}}\,\frac{\mathrm{cn}}{\mathrm{sn}\,\mathrm{dn}}\left\{\sqrt{\frac{-m''_1+1}{-m''_1-1}}\sqrt{|a_2|}\,\frac{T}{4};\ \frac{-m''_1}{-m''_1+1}\right\} = -\frac{\sqrt{1+m'_2}}{(1-m'_2)}\,\frac{\mathrm{cn}\,\mathrm{dn}}{\mathrm{sn}}\left\{\frac{\sqrt{|a_2|}}{\sqrt{1+m'_2}}\,\frac{T}{4};\ m'_2\right\}, \tag{5}$$

m' et m'' étant les paramètres de $\mathrm{sn}(u; m)$ donnés par la relation

$$ma^2 + (m+1)^2\varepsilon K = 0 \qquad (|m'| < 1;\ |m''| > 1), \tag{6}$$

les constantes K_1 et K_2 étant reliées par la relation

$$2K_1 + 2|a_2|y^2 = 2K_2 + |\varepsilon_2|y^4. \tag{7}$$

En posant $X = \sqrt{0,28}(T/4)$, cette relation devient

$$0,989\frac{\text{cn}}{\text{sn dn}}\{1,011X;\ 0,989\} = -1,135\frac{\text{cn dn}}{\text{cn}}\{0,961X;\ 0,0825\}.$$

La relation est bien vérifiée pour $X \# 2,395$ soit $T_{\text{théor}} \# 18,10$ s. L'accord entre la période trouvée expérimentalement et la période déterminée par notre méthode est donc correct, l'incertitude de 0,5 % étant inférieure à la précision de la machine. En outre le graphique expérimental se superpose bien à deux courbes de phase théoriques comme le montre la figure.

La méthode permet la recherche des solutions périodiques, quelle que soit l'importance de la non-linéarité. Nous cherchons à étendre ce travail en étudiant si les conditions de périodicité mènent en général à la connaissance des frontières séparant les solutions stables des solutions instables.

(1) du Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur une relation possible entre les variations de la composante de basse énergie du rayonnement cosmique et le passage sur le disque solaire de certaines régions optiquement actives.* Note (*) de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Danjon.

Les enregistrements de neutrons faits à l'Observatoire du Pic du Midi ainsi que dans diverses autres stations, ont montré, au cours du deuxième semestre 1957 et du premier semestre 1958, des diminutions brusques et importantes du nombre de particules enregistrées.

La périodicité de 27,5 jours, en moyenne, de ces perturbations, déterminée par M. Fréon (1), permet de supposer qu'elles ont une origine solaire, directe ou indirecte, localisée sur le disque.

Les diverses théories en cours d'élaboration sont encore trop récentes et incomplètes pour apporter beaucoup de lumière sur ce phénomène. En particulier, on n'y trouve aucune indication, pour l'instant, sur le mode d'action de l'origine solaire de la perturbation, sur une directivité éventuelle ou sur une vitesse de propagation de l'influence.

Il n'est donc pas possible, en s'appuyant sur les données de la théorie, de rechercher si les régions de la surface du Soleil responsables de la chute rapide du nombre de neutrons enregistrés sont le siège d'une activité visible.

Mais il est peut-être possible de trouver une indication sur ce problème

en partant de considérations différentes. La perturbation dont il est question ici a persisté pendant plus d'un an. Or, il est tout à fait exceptionnel de trouver des manifestations de l'activité visible du Soleil ayant une durée de vie aussi longue.

En utilisant comme indication de l'activité solaire les mesures de l'intensité de la raie d'émission 5 303 Å de la couronne, faites dans plusieurs stations et réunies à l'Observatoire du Pic du Midi à l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, j'ai recherché les régions où une intensité élevée s'était manifestée pendant un an sans interruption. Je n'en ai trouvé qu'une, située vers 340° de longitude et 20° de latitude Nord. La valeur de 340° pour la longitude n'est d'ailleurs qu'une valeur moyenne, le jet coronal étant parfois en avance ou en retard d'une quinzaine de degrés. Mais dans tous les cas, la diminution brusque du nombre de neutrons enregistrés a commencé de quatre à six jours après le passage du jet coronal au bord Est du Soleil.

On constate aussi dans cette région, une concentration importante d'éruptions chromosphériques d'importance égale ou supérieure à 2, dont la liste est dressée à l'Observatoire de Paris-Meudon par Mme d'Azambuja et M. Oliviéri, dans le cadre des travaux de l'Année Géophysique Internationale.

Il n'est pas possible, dans l'état actuel des choses, de tirer des conclusions définitives de ces constatations, mais il était intéressant de rapprocher ces deux phénomènes dont la durée de vie a été aussi exceptionnelle, et la concomitance de leur manifestation lors des rotations successives mérite d'attirer l'attention dans une hypothèse de travail. Il y aura lieu, si les observations ultérieures, sur cette région ou sur une autre, confirment cette concomitance, de tenter l'interprétation du décalage entre la perturbation et le passage de la région active au méridien central, ainsi que de la dissymétrie, dans le temps, de la perturbation (chute en quelques heures et remontée en quelques jours).

(*) Séance du 24 novembre 1958.
(1) Communication verbale avant publication, Note en cours de rédaction.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Relation entre la densité de spin d'E. Durand* (1), (2) *et celle de Dirac. Interprétation physique de la relation* (3) *entre le tenseur inertial de Tetrode et le produit des courants de Dirac et Gordon.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Rappelons que les dix équations tensorielles de Franz (4), Kofink (5) (qui contiennent plusieurs équations antérieurement connues) s'obtiennent en

ajoutant et retranchant l'équation de Dirac et son adjointe préalablement multipliées par l'une des cinq matrices-tenseurs antisymétriques γ. Ces dix équations se scindent en deux systèmes de cinq, que nous [3] nommons (A) et (B), et qui sont indépendants en l'absence de champ électromagnétique H^{ij}. Dans le système (A), à interprétation électromagnétique, le facteur physique multipliant les tenseurs abstraits est toujours proportionnel à e et, dans le système (B), toujours proportionnel à $h/2\pi$ (en outre, il peut figurer des puissances simples de c et de la fréquence propre $\varkappa = 2\pi c m_0/h$ des ondes électroniques). On peut donc dire que la relation de h au champ de gravitation est ici semblable à la relation de e au champ électromagnétique [6].

2. M. E. Durand [1] a eu l'idée heureuse de faire un calcul semblable au précédent sur l'équation de Dirac du second ordre, et de faire apparaître ainsi deux nouveaux systèmes de cinq équations tensorielles, que nous appellerons (C) et (D).

Le système (C) égale successivement les cinq divergences (respectivement multipliées par les facteurs convenables) $\partial_i\{\bar\psi[\partial^i]\gamma\psi - 2i\varepsilon A^i\bar\psi\gamma\psi\}$ à o, $H^{kl}j_l$ $H^{ik}m^j{}_k - H^{jk}m^i{}_k$, $H^{kl}\sigma_l$, o $\left([\partial^i] \equiv \underset{\rightarrow}{\partial^i} - \underset{\leftarrow}{\partial^i},\ \varepsilon = 2\pi e/\mathrm{ch};\ j_l,\right.$ courant, m_{ij} polarisation, σ_i, densité de spin de Dirac$\left.\right)$. Sauf (C_4) qui pose un problème, l'interprétation des équations (C) est obvie.

Les cinq équations (D), qui font apparaître cinq nouveaux tenseurs ne figurant pas dans (A), (B), (C), restent ininterprétées.

3. Considérons l'équation (B_3), initialement due à Tetrode et interprétée par nous [3]

$$T^{ij} - T^{ji} = \partial_k \sigma^{kij}, \tag{1}$$

et l'équation (C_3) de Durand

$$H^{ik}m^j{}_k - H^{jk}m^i{}_k \equiv \mu^{ij} = \partial_k \overset{kij}{\tau^{\vee}}, \tag{2}$$

où par définition

$$T^{ij} = \frac{ich}{4\pi}\{\bar\psi[\partial^i]\gamma^j\psi - 2i\varepsilon A^i\bar\psi\gamma^j\psi\}, \qquad \sigma^{ijk} = \frac{ich}{4\pi}\bar\psi\gamma^{ijk}\psi, \tag{3}$$

$$m^{ij} = \frac{e}{2\varkappa}\bar\psi\gamma^{ij}\psi, \qquad \tau^{ijk} = -\frac{ich}{8\pi\varkappa}\{\bar\psi[\partial^i]\gamma^{jk}\psi - 2i\varepsilon A^i\bar\psi\gamma^{jk}\psi\}. \tag{4}$$

La relation entre les deux densités de spin σ^{ijk} *et* $\overset{ijk}{\tau^{\vee}}$ (qui n'a jamais été signalée) *est précisément fournie par l'équation* (B_4), *qui s'écrit*

$$\sigma^{ijk} = \overset{ijk}{\tau^{\vee}} + \overset{jki}{\tau^{\vee}} + \overset{kij}{\tau^{\vee}} + \partial_l \omega^{ijkl}, \tag{5}$$

$$\omega^{ijkl} = -\frac{ich}{8\pi\varkappa}\bar\psi\gamma^{ijkl}\psi; \tag{6}$$

on peut dire qu'elle décompose la densité de spin de Dirac comme (aux variances près) l'équation (A_2), initialement due à Gordon, décompose le courant de Dirac.

En posant par définition

$$\tau_{(2)}{}^{\overset{ijk}{\vee}} = \tau^{\overset{jki}{\vee}} - \tau^{\overset{kji}{\vee}} \tag{7}$$

et tenant compte de (1), (2), (5), on peut écrire

$$\mu^{jk} = \mathrm{T}^{jk} - \mathrm{T}^{kj} - \partial_i \tau_{(2)}{}^{\overset{ijk}{\vee}}; \tag{8}$$

cette équation a la forme canonique résultant de notre théorie générale des milieux continus doués de spin ([7]), et se trouve ainsi interprétée.

4. L'une des nombreuses identités quadratiques ([3]) du type Pauli-Kofink ([5]) intéresse particulièrement notre sujet : celle exprimant la différence entre le tenseur inertial de Tetrode et le produit des courants de Dirac et de Gordon (respectivement multipliés par des facteurs convenables; $\overline{\gamma}^l = \varepsilon^{ijkl}\gamma_{ijk}$, $\overline{\gamma} \equiv \gamma_5 = \gamma_{1234}$)

$$\overline{\psi}[\partial^i]\gamma^j\psi . \overline{\psi}\psi - \overline{\psi}[\partial^i]\psi . \overline{\psi}\gamma^j\psi = \overline{\psi}\gamma^{jk}\psi\partial^i(\overline{\psi}\gamma_k\psi) + \overline{\psi}\overline{\gamma}^j\psi . \partial^i(\overline{\psi}\overline{\gamma}\psi).$$

Dans un cas de régime permanent, les termes en $4, j$ de cette différence s'annulent dans le repère lorentzien « propre ». Considérons alors un cas d'aimantation macroscopique due au spin de l'électron (ferromagnétisme), constant dans le temps mais tel que $\mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma} \neq 0$; les $\mathrm{T}^{i4} - \mathrm{T}^{4i}$ sont alors non nulles en vertu de l'équation (B_3) ou (1), et par conséquent, d'après ce qu'on vient de dire, les $k^i j^4 - k^4 j^i$ sont également non nulles. *Dans un cas de ferromagnétisme constant dans le temps et tel que* $\mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma} \neq 0$, *le courant de Dirac et le courant de Gordon ne sont pas colinéaires.*

Cette remarque nous confirme dans l'impression que l'expérience d'effet inertial de spin que nous avons récemment proposée ([8]) pourrait bien donner un résultat positif.

([1]) E. Durand, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 36.

([2]) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 961.

([3]) O. Costa de Beauregard, *J. Math. pures et appl.*, **22**, 1943, p. 61-75; *voir* notamment équ. (51) et (61).

([4]) *Sitz. Math. Abt. Bay. Akad.*, 3, 1935, p. 379.

([5]) *Ann. Physik*, 38, 1940, p. 421, 436, 565 et 583.

([6]) La formule de Newton appliquée à deux corpuscules élémentaires en quasi-repos, s'écrit $r^2\mathrm{F} = c^4\mathrm{G}h^2\nu_1\nu_2$ tandis que celle de Coulomb appliquée à deux corpuscules chargés n_1 et n_2 fois s'écrit $r^2\mathrm{F} = \mathrm{K}e^2 n_1 n_2$: dans le premier cas, les dénombrements se font dans le temps et, dans le second, dans l'espace.

([7]) *La théorie de la relativité restreinte*, Masson, Paris, 1949, équ. (IV.104), p. 121.

([8]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 237 et 516; **247**, 1958, p. 1092.

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la constante diélectrique des molécules contenant des liaisons hydrogène.* Note de M. **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les molécules qui contiennent des liaisons hydrogène ont, dans certains cas, des surfaces énergétiques qui présentent deux minima placés symétriquement l'un par rapport à l'autre ([1]), ([2]). On peut se demander quelle sera la constante diélectrique d'une molécule de ce type. Deux réponses paraissent possibles à première vue. Si la barrière qui sépare les deux minima est suffisamment haute, la probabilité du passage du proton à travers la barrière est très faible. On peut supposer, en conséquence, que son influence sur la constante diélectrique est négligeable. Si ce point de vue est juste, la constante diélectrique se comporte comme si le proton était fixé dans une des deux cuvettes. On peut penser, au contraire que, quelle que soit la hauteur de la barrière, les fonctions propres des deux états du doublet fondamental sont données approximativement par la formule

$$(1)\qquad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1+\chi_2); \qquad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1-\chi_2),$$

χ_1 et χ_2 étant les fonctions associées aux deux configurations de l'énergie minimum ([3]), ([4]), ([5]), ([6]). La symétrie des fonctions Φ étant plus élevée que celle des fonctions χ_1, le moment dipolaire permanent est plus petit dans le cas où il y a deux minima que dans le cas d'un simple minimum. La partie de la constante diélectrique qui dépend de la température devrait donc être petite ou nulle. Le but de ce travail est de démontrer que, dans les cas usuels, la première hypothèse s'approche davantage de la vérité que la seconde. Pour le démontrer, il faut : *a*. étudier le comportement d'une molécule isolée dans un champ électrostatique et calculer son moment dipolaire; *b*. étudier le comportement d'un ensemble de telles molécules en équilibre thermodynamique et calculer le moment dipolaire moyen. Cette dernière quantité est en liaison directe avec la constante diélectrique.

Pour résoudre le problème *a* on néglige tout d'abord la rotation de la molécule. L'énergie obtenue dépendra de l'orientation de la molécule dans le champ électrique et servira à déterminer la rotation de la molécule. On décrit la molécule ainsi fixée par l'équation

$$(2)\qquad \left(H_0 - \vec{E}.\vec{M}\right)\Psi = \mathfrak{U}\Psi,$$

H_0 étant l'hamiltonien de la molécule (fixe) en absence du champ électrique, $\vec{E}$ l'intensité du champ électrostatique, $\vec{M}$ l'opérateur du moment dipolaire, Ψ la fonction d'onde perturbée et $\mathfrak{U}$ l'énergie correspondante. La solution

approchée de l'équation (2) peut se trouver facilement par la méthode de variations si l'on se rappelle que, par suite de l'existence de deux minima, les niveaux vibratoires apparaissent par paires. On peut donc écrire

$$\Psi = a\,\Phi_1 + b\,\Phi_2, \tag{3}$$

Φ_1 et Φ_2 étant définies par l'équation (1). Le résultat du calcul est assez complexe dans le cas général; il se simplifie considérablement dans les cas limites.

1° Si l'énergie d'interaction entre le champ électrique et la molécule est grande par rapport à la distance $2d$ entre les deux composantes du doublet fondamental comme c'est le cas pour des barrières élevées, le problème est pratiquement dégénéré. On a, soit $a = b$, soit $a = -b$, ce qui donne

$$\left\{\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_1 - \chi_2) = \chi_1; \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2) = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_1 + \chi_2) = \chi_2. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Le champ électrique localise les fonctions auparavant délocalisées. Le proton est donc fixé dans une des deux cuvettes et le moment dipolaire de la molécule est le moment $\vec{M}_{AS}$ associé à une des configurations asymétriques.

2° Si l'énergie d'interaction entre le champ électrique et la molécule est petite par rapport à la distance $2d$ entre les deux composantes du doublet fondamental comme c'est le cas pour des barrières basses, on a soit $a \gg b$, soit $a \ll b$, ce qui donne $\Psi_1 \approx \Phi_1$ et $\Psi_2 \approx \Phi_2$. Les fonctions Φ_1 et Φ_2 étant délocalisées, le moment permanent associé à ces deux fonctions est petit ou nul. On a, par contre, un moment induit $\vec{M}_i$ important qui est de la forme

$$\vec{M}_i = \vec{M}_{AS}\frac{(\vec{E}.\vec{M}_{AS})}{d}. \tag{5}$$

Le moment $\vec{M}_{AS}$ qui est le moment associé à une des configurations asymétriques détermine, dans ce cas, la grandeur du moment induit $\vec{M}_i$ [*cf.* par exemple (7), (8), (9)].

Le comportement d'une molécule isolée dans un champ électrique une fois connu, il reste à déterminer le comportement d'un ensemble en équilibre thermodynamique de molécules plongées dans un champ électrique. Ceci est facile dans le cas dégénéré (c'est-à-dire pour des barrières élevées). Étant donné l'action localisatrice du champ électrostatique, la présence du second minimum est sans importance. La formule bien connue de Langevin-Debye donnant la susceptibilité électrique

$$\chi = \frac{N M_{AS}^2}{3kT} \tag{6}$$

reste valable à condition de prendre comme moment permanent le moment associé à la position asymétrique. Le cas non dégénéré (barrières basses) est beaucoup plus complexe. En principe, il faut déterminer les niveaux d'énergie d'un rotateur (asymétrique) doté du moment induit (5) dans le champ électrique $\vec{E}$. La susceptibilité est alors donnée par la formule :

$$\chi = \frac{NkT}{E}\frac{\partial \ln Z}{\partial E}, \tag{7}$$

Z étant la fonction de partition. En pratique, on peut simplifier le calcul considérablement en appliquant le principe de stabilité spectroscopique. Si l'on néglige, de plus, les termes qui font intervenir la troisième puissance et les puissances supérieures de $\vec{E}$, on trouve la formule

$$\chi = N\left(\frac{\vec{M}_{11}^2}{3kT} + \frac{\vec{M}_{12}^2}{3d}\,\mathrm{th}\,\frac{d}{kT}\right), \tag{8}$$

où $\vec{M}_{ik} = \left(\Phi_i\middle|\vec{M}\middle|\Phi_k\right)$. Si $d \ll kT$ ce qui est le cas normal, on peut remplacer $\mathrm{th}\,d/kT$ par d/kT ce qui donne avec $\vec{M}_{11} + \vec{M}_{12} = \vec{M}_{AS}$ de nouveau la formule (6). On peut donc négliger le mouvement du proton à travers la barrière dans tous les cas où la demi-différence d entre les deux composantes du niveau fondamental reste petite par rapport à kT. Si cette condition n'est pas satisfaite, il faut utiliser l'équation (8). On peut donc s'attendre à des écarts de la formule de Langevin-Debye dans le cas de barrières extrêmement basses ($<\sim 5\,k$cal/mol) et pour des températures très basses.

(1) M. Magat, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 272.
(2) N. D. Sokolov, *Uspehi fiz Nauk.*, 57, 1955, p. 205.
(3) D. M. Dennison et G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 313.
(4) P. M. Morse et E. C. G. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta*, 4, 1931, p. 337.
(5) R. Blinc et D. Hadži, *Molecular Physics*, 1, 1958, p. 391.
(6) M. A. Kovner et V. N. Kapsthal, *Izvestia Akad. Nauk. S. S. S. R., ser. fiz.*, 17, 1953, p. 561.
(7) M. Mizushima, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 705.
(8) M. Mizushima, *The Research in Chemical Physics*, 9, 1947, p. 1; 11, 1948, p. 11.
(9) M. Mizushima, *J. Phys. Soc. Japan*, 4, 1949, p. 191.

THERMODYNAMIQUE. — *Mise en évidence par méthode microcalorimétrique d'un nouveau phénomène à l'intérieur des photopiles au sélénium.* Note (*) de Mme **Dhetty Blet-Talbot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mise au point d'un microcalorimètre approprié destiné à l'étude thermodynamique des photopiles au sélénium a permis de mettre en évidence un phénomène nouveau.

Le montage, différentiel, comporte deux photopiles identiques munies chacune d'un couple thermoélectrique et recevant un même flux lumineux constant.

L'une d'elles restant en permanence en circuit ouvert, l'autre peut débiter sur une résistance quelconque, variable de zéro à l'infini. Pour chaque valeur de la résistance choisie, on détermine d'une part la puissance électrique que fournit la photopile au circuit extérieur, d'autre part sa variation de température.

Si nous admettons que la photopile transforme la totalité du flux énergétique W qu'elle absorbe en énergie électrique W_e et en pertes calorifiques W_i, c'est-à-dire si aucun phénomène énergétique annexe ne se produit, le bilan énergétique est nul et nous avons :

(1) $$W + W_i^R + W_e^R = 0,$$

R étant la résistance de charge sur laquelle débite l'une des deux photopiles.

A l'équilibre, et en circuit ouvert, les pertes calorifiques par la photopile (par rayonnement, conduction et convection) compensent exactement l'apport de chaleur dû au rayonnement lumineux et nous avons :

(2) $$W + W_i^\infty = 0.$$

Introduisons dans l'équation (1) le terme W_i^∞ de façon qu'elle ne soit pas modifiée, nous obtenons :

$$W + W_i^R - W_i^\infty + W_i^\infty + W_e^R = 0.$$

Or, à l'équilibre, $W + W_i^\infty = 0$. Il reste :

(3) $$W_i^R - W_i^\infty + W_e^R = 0.$$

La différence $W_i^R - W_i^\infty$ représente précisément la quantité ΔW_i que nous mesurons avec le microcalorimètre et qui correspond à la variation de température de la photopile ou, en watts, à la puissance calorifique qu'elle fournit lorsque, à partir d'un état d'équilibre, elle débite sur une résistance R la puissance W_e^R.

Les résultats expérimentaux montrent que la relation (3) n'est pas vérifiée.

Considérons la figure ci-après qui représente, en fonction de la résistance de charge R, la variation de la puissance électrique (courbe W_e) et la variation de la puissance calorifique (courbe W_i), exprimées en watts.

Nous constatons :

1° Que la puissance calorifique est toujours inférieure à la puissance que fournit la photopile au milieu extérieur;

2° Pour toutes les résistances inférieures à la résistance de charge optimum, l'écart entre les deux courbes est constant et pour des résis-

tances supérieures allant jusqu'à l'infini, les deux courbes tendent progressivement à se confondre;

3° Entre A et B, le long de la branche négative de la courbe W_i, la cellule se réchauffe tout en fournissant de l'énergie au circuit extérieur, et s'échauffe d'autant moins qu'on se rapproche de B;

4° Entre B et C, le long de la branche positive de la même courbe, la cellule se refroidit et fournit de l'énergie au milieu extérieur (ce qui est normal).

Il existe donc une résistance de charge caractéristique pour laquelle la photopile n'est le siège d'aucun phénomène thermique interne, bien qu'elle fournisse de la puissance au circuit extérieur : le point d'intersection B de la courbe W_i avec l'axe des x précise ce point particulier.

Les résultats numériques relevés sur cette courbe expérimentale, et valables pour la photopile étudiée, sont les suivants : la résistance caractéristique R pour laquelle W_i est nul a pour valeur 283 Ω, ce qui correspond, en D, à une puissance électrique W_e de 0,83 μW. Au point A, c'est-à-dire lorsque la photopile est en court-circuit, $W_i = -0{,}79$ μW (le signe — signifie que la photopile s'échauffe).

En outre, la photopile reçoit un flux énergétique d'environ 300 μW et peut fournir, dans les conditions optima, une puissance électrique de 4,96 μW.

Ainsi donc, lorsque la photopile se trouve en court-circuit ou en circuit ouvert, cas dans lesquels la puissance électrique W_e est identiquement nulle, la température d'équilibre n'est pas la même, la photopile s'échauffant davantage dans le premier cas que dans le second. Et si la même photopile débite sur une résistance critique R (ici de 283 Ω), la température d'équilibre de la photopile est la même que lorsqu'elle est en circuit ouvert et pourtant elle fournit une puissance extérieure de 0,79 μW.

Le bilan énergétique n'est donc pas nul, et il est aisé de voir qu'il ne l'est pas davantage lorsque la photopile débite sur une résistance de charge quelconque. La relation (1) s'écrit :

$$W + W_i^R + W_e^R \neq 0.$$

On en conclut que l'énergie lumineuse absorbée par la photopile ne sert pas exclusivement à échauffer cette dernière ou à produire du courant photoélectrique, mais qu'une faible fraction est utilisée vraisemblablement pour modifier la structure de la couche d'arrêt.

Cette fraction d'énergie varie non seulement avec la photopile choisie, mais aussi avec la résistance de charge R, donc avec le courant photoélectrique débité, c'est-à-dire avec la différence de potentiel aux bornes de la couche d'arrêt.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

ACOUSTIQUE. — *Courbure des trajectoires sonores dans la haute atmosphère.* Note (*) de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Les caractéristiques de propagation du son dans l'air sont telles que toute onde tend vers une onde de choc quand elle gagne en hauteur. Cet effet modifie la vitesse de propagation, qui augmente avec l'altitude. Il en résulte que les trajectoires sonores sont courbées vers la terre, ce qui contribue à créer des portées sonores énormes.

Si l'on met en équation la propagation du son dans l'atmosphère en tenant compte de la gravité, on trouve que les caractéristiques d'une onde sonore se transforment en fonction de la hauteur suivant une loi compliquée mais peu éloignée de la loi simple suivante :

Si la pression statique varie comme $\exp(-z/H)$, z étant l'altitude et H valant 8 km, la pression d'une onde sonore pourrait varier comme $P(z) = P(0) \exp(-z/2H)$, tandis que la vitesse de déplacement de l'air varierait comme $u(z) = u(0) \exp(+z/2H)$. La vitesse augmentant suivant une telle loi finit par devenir comparable à la vitesse du son, d'où des conditions où l'approximation des ondes infiniment petites ne convient plus.

Les ondes planes d'amplitude finie dans une direction horizontale satisfont à l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - \frac{\left(\frac{\gamma P}{\rho}\right)}{\left(1 + \frac{\partial y}{\partial x}\right)^{\gamma+1}} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0,$$

γ, rapport des chaleurs spécifiques de l'air; P et ρ, pression et densité; y, déplacement de la tranche d'air qui est au repos en x.

Cette équation exprime que la « vitesse de propagation » d'un ébranlement y qui d'ailleurs se déforme en se propageant est

$$c_1 = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} \frac{1}{\left(1 + \frac{\partial y}{\partial x}\right)^{\frac{\gamma+1}{2}}}, \qquad \text{soit} \quad c_1 = c\left[1 - \frac{\gamma+1}{2}\frac{\partial y}{\partial x} + \frac{(\gamma+1)(\gamma+3)}{8}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2 + \ldots\right]$$

c étant la vitesse du son classique. On admettra que la valeur moyenne de cette vitesse au cours du temps est celle qu'il faut considérer pour pouvoir encore appliquer le principe de Huygens et les théorèmes de Malus et de Fermat.

La solution de l'équation (1) pour une onde plane telle que $y = a \sin \omega t$, pour $x = 0$, donc susceptible d'être engendrée par le mouvement alternatif d'un piston, est

$$(3) \qquad y = a \sin \omega\left(t - \frac{x}{c}\right) + \frac{a^2 \omega^2 x}{c^2}\left[\frac{\gamma - 1}{4} + \frac{\gamma + 1}{8} \cos 2\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right] + \ldots$$

Si nous substituons $\partial y/\partial x$ tiré de (3) en (2), nous obtenons pour la vitesse de propagation

$$c_1 = c\left[1 - \frac{\gamma^2 - 1}{8}\frac{a^2\omega^2}{c^2} + \frac{(\gamma+1(\gamma+3)}{8}\frac{a^2\omega^2}{2c^2} + \text{des termes alternatifs}\right]$$

soit

(4) $$c_1 = c\left[1 + \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16}\frac{a^2\omega^2}{c^2}\right]$$

pour la vitesse moyenne de propagation telle que nous l'entendons.

Mais ici $a\omega = u$, amplitude de vitesse de la tranche d'air dans les notations d'Euler, d'où la formule simple

(5) $$\frac{\Delta c}{c} = \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16}\frac{u^2}{c^2}.$$

On sait qu'à une hauteur z un rayon sonore qui aborderait l'air horizontalement y verrait sa trajectoire prendre une courbure de rayon R tel que

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial z}.$$

Si l'on prend une loi $u^2 = u_0^2\exp(z/H)$, on voit que

$$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Delta c}{c}\right) = \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16H}\frac{u^2}{c^2},$$

d'où

(6) $$\frac{H}{R} = \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16}\frac{u^2}{c^2}.$$

Cette formule permet de prévoir quelle énergie doit avoir une onde sonore pour se trouver courbée comme le rayon de la terre. Prenons en effet R voisin de 6400 km, H voisin de 8 km, $\gamma = 1,40$, nous trouvons

$$\frac{u^2}{c^2} = \frac{1}{432}, \qquad \text{soit} \quad u = \frac{c}{21,5}.$$

Autrement dit, dans une atmosphère immobile et isotherme, une onde se met à tourner autour de la terre quand elle atteint une hauteur où sa vitesse de matière vaut le vingtième de la vitesse du son.

En prenant comme base d'appréciation la pression au sol P dans une telle onde, on trouve que la loi $u = c/21,5$ équivaut à

$$\left(\frac{P}{\rho c^2}\right)_{\text{sol}} e^{\frac{z}{2H}} = \frac{1}{21,5} \qquad \text{ou} \qquad z_{\text{km}} = 37\log_{10}\left(\frac{6.10^4}{P_{\text{baryes}}}\right)$$

et l'on peut établir le tableau suivant où z est l'altitude que doit atteindre l'onde qui donne la pression P au sol, pour se trouver suivre la courbure de la terre.

P(baryes).............	600	60	6	0,6
z (km)................	74	111	148	175

On voit que des ondes d'intensité différente se propageront au loin suivant des trajectoires très différentes, le long desquelles elles rencontreront d'autres causes de courbure (gradients de température et de vent).

Il en résulte une situation complexe dans laquelle *la réception du son à grande distance n'est pas du tout linéaire*. Cette conclusion vise les effets acoustiques des fortes explosions entendues au-delà de la zone de silence habituelle.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur l'effet photovoltaïque latéral dans les jonctions p-n.* Note (*) de M. **Peter Gosar**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une jonction p-n photosensible, on peut observer l'apparition, sous l'effet de la lumière, de tensions électriques entre différents points de la zone p, et entre différents points de la zone n. Un tel « effet photovoltaïque latéral » est produit, par exemple, par l'illumination non uniforme de la jonction ([1]), ([2]).

Si l'illumination est uniforme, une tension photovoltaïque latérale peut être observée entre deux contacts soudés sur la zone photosensible, lorsque les aires des deux soudures sont inégales. La cause en est, ici encore, la non-uniformité de l'éclairement, les surfaces sous les soudures étant dans l'ombre.

Cet effet peut être étudié sur un modèle unidimensionnel. La cellule, de largeur unité, possède sur la zone p deux contacts ohmiques, de longueur a et $b\,(a \neq b)$. On suppose, pour faciliter la théorie, que l'une des zones (la zone n) a une conductivité assez grande pour qu'on puisse y considérer le potentiel comme constant : c'est toujours le cas des cellules réalisées par alliage; c'est aussi, en général, le cas des cellules obtenues par diffusion, par suite de la grande résistance de la couche diffusée. Soient ρ la résistivité, w l'épaisseur de la couche p, et $2s$ la longueur de la partie éclairée de la cellule.

La densité i du courant circulant à travers la jonction éclairée, en direction de la couche p, est égale à la différence entre la densité i_L du courant créé par l'illumination et la densité i_V du courant dû à la tension photovoltaïque V : $i = i_L - i_V$, avec $i_V = i_0[\exp(\beta V) - 1]$, où i_0 est la densité du courant de saturation de la jonction, et β une constante (dans le cas de la caractéristique classique $\beta = e/kT$).

Si ρ est infiniment petit, la tension photovoltaïque V entre les couches p et n ne dépend pas de l'abscisse x (comptée à partir du milieu de la zone éclairée), et est égale à

$$V_0 = \frac{1}{\beta}\ln\left[1 + \frac{2s}{2s+a+b}\,\frac{i_L}{i_0}\right]. \qquad (1)$$

Si, au contraire, la résistivité de la couche p est finie, V est une fonction de x, qui présente un maximum pour une position comprise entre les deux contacts.

On effectue le calcul de la distribution de la tension photovoltaïque à la surface de la cellule, pour ρ/w relativement petit et une illumination faible. Les conditions de validité de ces approximations seront discutées.

Par suite des variations de la tension photovoltaïque avec la position, on obtient un courant $j(x)$, dans la couche p, suivant la direction x :

$$j(x) = -\frac{w}{\rho}\frac{dV(x)}{dx}. \tag{2}$$

La divergence du courant $j(x)$ en une position x est compensée par la densité du courant i à travers la jonction :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{w}[i_L - i_V(x)]. \tag{3}$$

Dans l'équation différentielle (3), on peut négliger, en première approximation, les petites variations du courant $i_V(x)$ avec la position. On remplace donc $i_V(x)$ par sa valeur moyenne $\langle i_V(x)\rangle$ à travers la cellule. L'intégration de (3) donne une expression parabolique pour $V(x)$:

$$V(x) = \alpha - \frac{\rho}{w}[i_L - \langle i_V(x)\rangle](x - x_0)^2 \tag{4}$$

où α et x_0 sont des constantes d'intégration [x_0 est la position du maximum de $V(x)$].

Nous considérons le cas général où les contacts A et B sont connectés électriquement, c'est-à-dire qu'une tension V_{AB} est mesurée entre A et B et un courant I_{AB} passe dans le circuit extérieur de A vers B. La couche n est dénuée de contact, et prend automatiquement un « potentiel flottant » V_1 (3).

En exprimant la conservation du courant aux contacts, on obtient à partir de (4) : $\langle i_v(x)\rangle = i_L[2s/(2s+a+b)]$ et

$$I_{AB} = i_L\frac{(a+b)x_0 - (a-b)s}{2s+a+b}. \tag{5}$$

De plus, on déduit de la formule (4) la tension V_{AB} entre les deux contacts :

$$V_{AB} = i_L\frac{l}{w}\frac{2(a+b)sx_0}{2s+a+b}. \tag{6}$$

On voit que I_{AB} et V_{AB} sont des fonctions linéaires de l'intensité lumineuse et de la position x_0 du maximum du potentiel dans la couche p.

Le courant de court-circuit I^c_{AB} de la cellule ($V_{AB} = 0$, c'est-à-dire $x_0 = 0$) est, d'après (5), égal à :

$$I^c_{AB} = -i_L\frac{(a-b)s}{2s+a+b}. \tag{7}$$

D'autre part, à partir de la condition $I_{AB} = 0$, on obtient une expression de la

tension en circuit ouvert V^0_{AB}; on a :

$$x^0_0 = \frac{a-b}{a+b}s$$

et

$$V^0_{AB} = -i_L \frac{\rho}{w}\frac{2(a-b)s^2}{2s+a+b}.$$

L'équation de la caractéristique de la cellule s'écrit, d'après (5), (6) et (7) :

(8) $$I_{AB} = I^c_{AB} - \frac{w}{2s\rho}V_{AB}.$$

La caractéristique de la cellule est linéaire.

Lorsque la cellule fournit du travail, la position du maximum du potentiel est comprise entre zéro et x_0.

La constante α dans l'expression (4) détermine le potentiel flottant V_1 de la couche n; elle se déduit de la densité moyenne du courant i_V, et V_1 est approximativement égal à V_0 (formule 1).

Il reste encore à préciser dans quelles conditions les approximations utilisées pour le calcul sont légitimes. On a négligé les variations de la densité de courant $i_V(x)$ avec la position. Soit Δi_V la variation maximum de $i_V(x)$ à travers la cellule; pour justifier l'approximation, on doit avoir :

(9) $$\left|\frac{\Delta i_V}{i_L - \langle i_V(x)\rangle}\right| \ll 1.$$

Il est possible d'exprimer Δi_V en fonction de la variation maximum de $V(x)$ et de la résistivité différentielle R_0 de la jonction au point de fonctionnement. On déduit, en tenant compte de la formule (4), que la condition (9), pour $|x_0| < s$, est équivalente à :

(10) $$\frac{1}{2}\left(\frac{s+|x_0|}{l}\right)^2 \ll 1$$

où l est la longueur caractéristique pour la cellule ([2]) au point de fonctionnement $\left(f = \sqrt{R_0 w/\rho}\right)$.

Ainsi, l'approximation utilisée est justifiée si la longueur de la cellule est plus petite que la longueur caractéristique, puisque $|x_0| < s$ si la cellule fournit du travail.

Comme l décroît rapidement quand l'éclairement augmente $\left(l \approx 1/\sqrt{i_L}\right)$, le calcul ci-dessus n'est valable que pour une illumination faible. Au-delà, la théorie qui vient d'être exposée ne donne qu'une description qualitative du phénomène.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

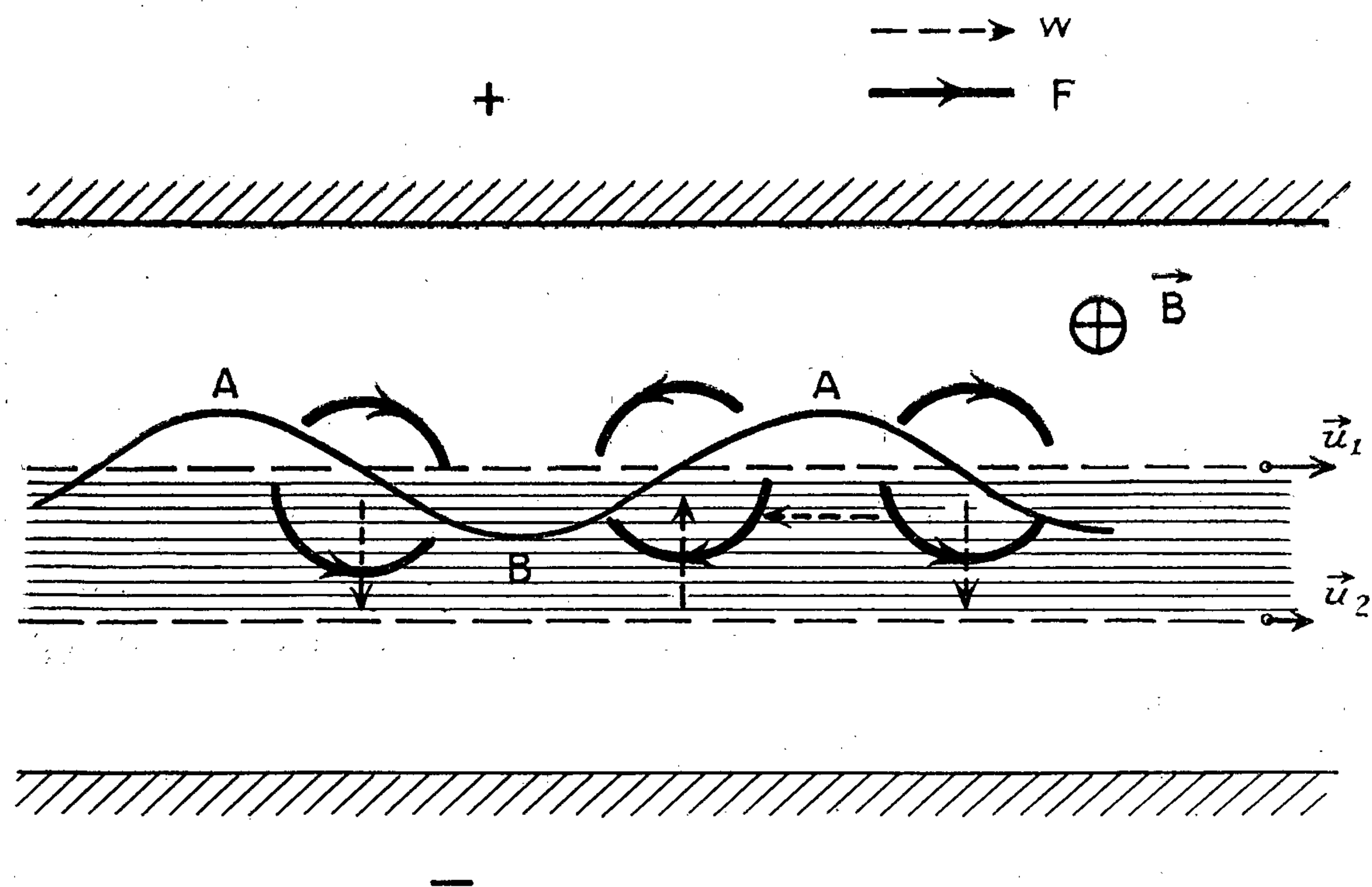
([1]) J. T. Wallmark, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 45, 1957, p. 474.

(2) P. GOSAR et A. QUILLIET, Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.
(3) A. R. MOORE et W. M. WEBSTER, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 43, 1955, p. 427.

(Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide de Bellevue.)

ÉLECTRONIQUE. — *Ondes de surface dans des faisceaux électroniques en présence d'un champ magnétique*. Note (*) de M. **GEORGES MOURIER**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a observé (1) des instabilités dans des faisceaux électroniques tubulaires ou plats plongés dans un champ magnétique. On a montré que ce phénomène expliquait certains effets qui se présentent dans les tubes à champs croisés (2), et l'on en a donné une explication analytique utilisant le modèle d'un faisceau très mince (3).



On va proposer ici une analyse plus détaillée traitant un faisceau d'épaisseur finie. Les calculs effectués (4) sur ce cas montrent que les sources des champs les plus importantes sont situées aux surfaces limitant le faisceau. Considérons donc (*fig.* 1) un faisceau laminaire plan se déplaçant perpendiculairement à un champ magnétique B et à un champ électrique régnant entre une anode positive et une sole négative. Par suite de la charge d'espace du faisceau, la vitesse d'écoulement $\vec{u}$ croît de la surface inférieure à la surface supérieure du faisceau.

Examinons cette surface, et supposons qu'on lui ait communiqué un déplacement vertical périodique. L'excès (en A) ou le défaut (en B)

d'électrons provoque une onde de surface de forces $\vec{F}$ de charge d'espace qui tend à être entraînée à la vitesse des électrons. En se déplaçant à la vitesse d'entraînement u_1 des électrons de cette région, on observera le champ de forces quasi statiques indiqué sur la figure.

On sait que les vitesses électroniques $\vec{w}$ dues à ces forces leur sont perpendiculaires, du fait du champ magnétique constant. On remarquera que ces vitesses sont de nature à faire reculer l'enveloppe du faisceau. Il s'agit donc d'une onde plus lente que les électrons.

En outre, l'ondulation a pour effet d'augmenter le nombre des électrons situés dans une région où leur énergie potentielle dans le champ électrique continu est faible (au-dessus de la surface de séparation du faisceau non perturbé), et de diminuer le nombre des électrons d'énergie potentielle élevée. La perturbation diminue donc l'énergie potentielle du faisceau. Les caractéristiques d'une telle onde peuvent être simulées par une ligne de transmission où l'énergie emmagasinée serait négative.

A la surface inférieure du faisceau, au contraire, la vitesse de phase de l'onde associée est supérieure à la vitesse u_2 des électrons et l'on peut attribuer à l'onde une énergie haute fréquence positive.

Ces deux ondes sont en fait couplées entre elles et éventuellement à une onde guidée par un circuit. La première onde de surface ne peut croître qu'en perdant de l'énergie, et il en résulte alors des phénomènes d'amplification, ou d'oscillation. Une des conditions de couplage est le synchronisme approximatif entre cette onde et une onde à énergie positive qui absorbe donc de l'énergie. Ce rôle est rempli principalement par l'onde du circuit dans les amplificateurs à champs croisés ([5]) et le Carcinotron ([6]) et par la seconde onde de surface dans l'effet « diocotron » ([3]).

Le calcul conduit, pour les vitesses de phase des ondes non couplées, à

$$(1)\qquad v_1 = \frac{u_1}{1 + \dfrac{\omega_q^2}{\omega\omega_c}}$$

pour l'onde de surface à énergie négative, et à

$$(2)\qquad v_2 = \frac{u_2}{1 - \dfrac{\omega_q^2}{\omega\omega_c}}$$

pour l'autre onde, ω_q étant la fréquence de plasma efficace, liée à la densité électronique continue et dépendant légèrement de la distance aux électrodes, ω la fréquence angulaire de la perturbation et ω_c celle dite du cyclotron.

Comme la vitesse électronique continue augmente de la base au sommet du faisceau à cause de la charge d'espace continue ($u_1 > u_2$), il existe

une épaisseur du faisceau pour laquelle les deux vitesses de phase définies ci-dessus seront égales. Puisque les champs de chaque onde décroissent exponentiellement, perpendiculairement aux surfaces, c'est pour une épaisseur légèrement inférieure que le couplage mutuel sera le plus serré, ce qui correspond à l'instabilité maximum du faisceau (4).

Si l'anode est constituée par une ligne à retard propageant une onde de surface, c'est la première onde électronique qui lui sera couplée le plus intensément par raison de proximité. En outre, la forme des lignes de champ de l'onde de circuit est la même, à l'intérieur du faisceau, que pour la première onde électronique. La seconde onde électronique peut donc, ou bien absorber de l'énergie, ou bien jouer un rôle négligeable. Dans ce dernier cas, le maximum d'énergie sera transféré au circuit si la vitesse de phase de l'onde qu'il guide est égale à v_1. Ceci détermine la fréquence d'accrochage du Carcinotron pour un faisceau très épais.

Les calculs effectués à ce jour ne garantissent pas la validité de cette analyse si la densité électronique est très grande, par exemple si le faisceau s'approche de l'écoulement de Brillouin, car la densité de charge électronique peut alors modifier profondément les ondes de surface.

Le fait que le faisceau puisse céder de l'énergie est évidemment bien connu, mais le mécanisme par lequel il peut en absorber est peut-être susceptible d'expliquer certains effets encore mal compris. En outre, le modèle dynamique du faisceau présenté ici éclaire le rôle du gradient de vitesse dans le faisceau et permet de prévoir que l'effet de la charge d'espace sera très différent suivant que les courants sont modérés (8) ou très forts dans les amplitudes ou oscillateurs à champs croisés.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) H. F. Webster, *J. A. P.*, 26, n° 11, 1955, p. 1386-1387.

(2) R. Warnecke, H. Huber, P. Guénard et O. Doehler, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 470.

(3) B. Epsztein, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1425.

(4) R. W. Gould, *Tech. Rep.* n° 3, *Electron tube and microwave lab. California Inst. of Tech.*, septembre 1955.

(5) J. Brossart et O. Doehler, *Ann. Radioélectricité*, 3, n° 14, octobre 1948, p. 328-338.

(6) R. Warnecke et O. Doehler, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1132.

(7) P. Guénard, O. Doehler, B. Epsztein et R. Warnecke, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 235.

(8) B. Epsztein, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2902.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Vue d'ensemble sur différentes conditions conduisant à des absorptions remarquablement élevées de l'énergie vibratoire incidente.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans le domaine de l'électromagnétisme, il est bien connu que les couches minces métalliques absorbent l'énergie incidente souvent net-

tement mieux que les métaux massifs correspondants. Toutefois, il importe de bien distinguer entre les différents types de couches minces, afin de mettre en évidence la diversité avec laquelle s'effectue l'absorption, d'une catégorie extrême à l'autre. Désignons par e l'épaisseur de la couche mince considérée et par l le libre parcours moyen des électrons dans le métal massif correspondant.

Premier type : Couches minces pour lesquelles on a

$$l \ll e \ll \mathcal{E},$$

$\mathcal{E}$ désignant la classique quantité appelée « effet de peau ». La condition $e \gg l$ assure à la conductibilité γ la même valeur qu'à l'état massif. La propriété dominante (1) de ces couches est que, à tout problème d'absorption, elles font correspondre une épaisseur optima et une seule : autrement dit, la variation de l'absorption en fonction de e comporte *un maximum et un seul.*

Deuxième type : Couches minces pour lesquelles e n'est plus très supérieur à l mais dont nous supposerons, avec Sondheimer (2), la structure encore continue (structure normale du métal). Un des objectifs de la présente Note est de montrer que les propriétés de maximum unique présentées par le premier type *s'étendent au deuxième.* En effet, dans les différents problèmes d'absorption, l'épaisseur e intervient dans l'expression de l'énergie absorbée par l'intermédiaire du produit γe. Or, ici, γ n'est pas constante mais est une fonction croissante de e. Le produit γe varie donc dans le même sens que e et rien n'est changé dans le sens des variations de l'énergie absorbée en fonction de e.

Troisième type : Couches très minces, à structure granulaire. Pour ces dernières, l'expérience montre la possibilité d'une série de maxima et de minima (3) lorsqu'on étudie les variations de l'absorption en fonction de e. Du point de vue des mathématiques appliquées à la physique, l'étude de ces couches se rattache au problème très général d'une propagation d'ondes dans un milieu hétérogène obtenu en superposant un milieu homogène et un milieu granulaire. Nous allons maintenant indiquer un aspect de ce problème en élasticité.

2. Il s'agit de l'absorption de l'énergie ultrasonore par l'eau pure, dont la structure moléculaire si spéciale permet de la considérer comme la superposition d'un liquide et d'un ensemble de groupements moléculaires G à structure cristalline glaciaire.

On sait que, si α désigne le coefficient d'absorption, une théorie classique veut que le quotient α/N^2 soit indépendant de la fréquence N pour un liquide pur donné et permet de calculer la valeur de ce quotient. Or, l'expérience montre d'énormes discordances entre la réalité et cette théorie. Des multiples résultats expérimentaux publiés au sujet de l'eau (4), on

peut dégager les grandes lignes suivantes :

1° Pour une température donnée t, le quotient α/N^2 est une fonction décroissante de N qui se stabilise à une valeur asymptotique A(t) lorsque la fréquence est devenue suffisamment élevée (quelques milliers de kilocycles) ; avant d'en arriver là, α/N^2 peut prendre des valeurs extrêmement grandes pour une fréquence suffisamment faible (par exemple, pour $N \simeq 200$ kc et $t \simeq 18°$ C, le quotient α/N^2 vaut environ 1000 fois la valeur asymptotique qui correspond à cette température).

2° Si l'on élève la température, l'absorption diminue; en particulier, la fonction A(t) est décroissante et semble tendre elle-même vers une valeur asymptotique, ainsi que le montre le tableau suivant :

t (°C)............	0.	10.	20.	30.	40.	50.	60.
$A(t).10^{17}$ (s^2/cm)........	58	37	26	19	15	12	10

Il est fort intéressant de remarquer que la valeur prévue (à la température ordinaire) par la théorie classique pour α/N^2 est justement $8,5.10^{-17}$.

Il semble qu'on puisse interpréter utilement tous ces résultats expérimentaux à l'aide de la structure de l'eau. En effet, tant que la fréquence reste suffisamment faible, les groupements G refusent de vibrer sur celle-ci ([5]). Dans ces conditions, on imagine aisément les phénomènes qui se produisent (dispersion de la vibration et frictions entre groupements G et molécules environnantes) et qui sont responsables des énormes absorptions alors enregistrées. Lorsque la fréquence augmente, ces phénomènes disparaissent progressivement pour cesser définitivement à partir d'une certaine fréquence suffisamment élevée, d'où les valeurs asymptotiques de α/N^2. A noter que ces valeurs asymptotiques sont supérieures à celles calculées par la théorie classique, à cause de l'entretien des vibrations forcées au sein des groupements G, cause supplémentaire d'absorption non prévue par la théorie classique. Pour se rapprocher des conditions qui rendraient valable cette théorie, il faut donc réduire le nombre des groupements G et pour cela augmenter la température (tout en maintenant bien entendu la fréquence suffisamment élevée).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

([1]) M. GOURCEAUX, *Thèse*, Caen, 1957.

([2]) E. H. SONDHEIMER, *Advances in Physics*, 1952.

([3]) P. ROUARD, *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. 54, p. 29.

([4]) D. SETTE, *Supplemento al Nuovo Cimento*, 1, 1949.

([5]) M. GOURCEAUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1374.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mise en évidence de la dualité de structure des traces d'ions lourds et application à leur discrimination.* Note (*) de Mlle **Christiane Gegauff**, MM. **Jean-Pierre Lonchamp** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

On a utilisé des émulsions du type Ilford K à faible sensibilité pour mettre clairement en évidence la différence entre l'ionisation « primaire » et l'ionisation « secondaire » des ions lourds. La longueur de la partie « primaire » continue de la trace des ions de $Z > 6$ peut constituer un nouveau critère de discrimination.

L'explication du phénomène d'amincissement des traces des ions lourds vers la fin de leur parcours nous a conduits à admettre que la trace de ces ions comportait deux parties : l'une que nous appelons « primaire » est constituée par les grains effectivement traversés par l'ion, l'autre appelée « secondaire » est constituée par les grains situés au voisinage immédiat de la trace primaire et rendus développables par les électrons δ d'énergie supérieure à un certain seuil (1).

Les résultats suivants confirment ce point de vue. Les figures 1 à 5 représentent des traces d'ions $^{20}_{10}Ne$ de 200 MeV enregistrés dans des émulsions Ilford G_5, C_2, K_0, $K-1$ et $K-2$ de sensibilité décroissante, développées normalement par température à l'amidol (2). Dans la G_5 et la C_2 (*fig.* 1 et 2), les traces présentent un amincissement caractéristique dû à la partie « secondaire » très importante dans la G_5 en raison de sa grande sensibilité aux électrons, moins importante dans la C_2 en raison de sa moindre sensibilité aux électrons. (L'épaisseur moyenne plus faible pour la C_2 que pour la G_5 s'explique par la différence de la taille des grains de ces émulsions). Pour les émulsions du type K (*fig.* 3 à 5) dont la sensibilité aux électrons est très faible, les électrons δ ne sont pratiquement plus enregistrés et l'on n'obtient plus que la partie « primaire » de la trace. Celle-ci présente un aspect caractéristique, inverse de celui de la partie « secondaire » rappelant l'ionisation due aux particules légères : la densité des grains croît régulièrement, les grains finissent par devenir jointifs, la partie terminale de la trace est continue. La longueur l de cette partie terminale peut être mesurée au microscope. Voici les résultats pour le néon.

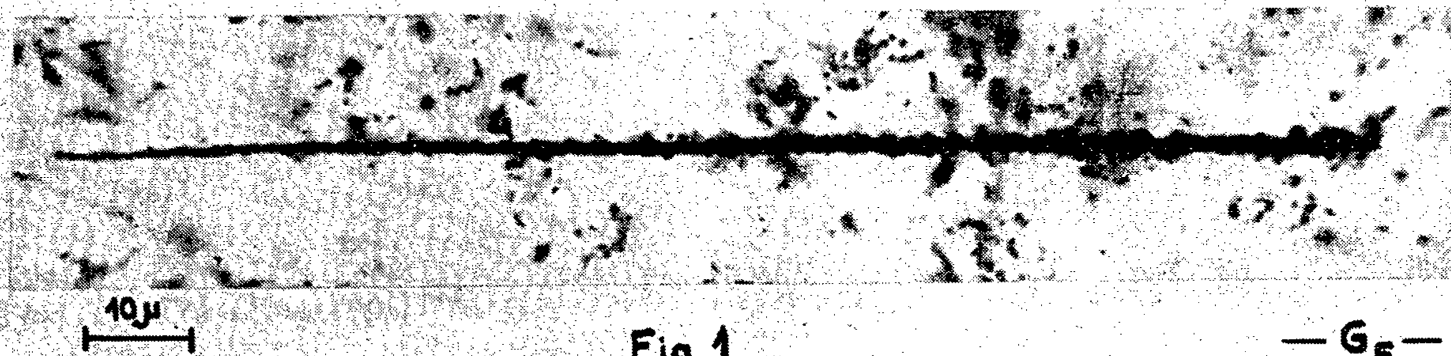
Émulsions	K_0.	$K-2$.
l	38 μ	27 μ

Le σ de la distribution de l est de l'ordre de 4μ.

Pour le calcul de la perte d'énergie dans la partie « primaire », on admet que les chocs communiquant à l'électron une énergie < 2 keV, ne peuvent contribuer à l'édification d'une image latente qu'à l'intérieur du grain où le choc s'est produit. La perte d'énergie totale peut être calculée d'une part à

partir des relations parcours-énergie expérimentales, d'autre part, à partir de la perte d'énergie des protons connaissant la charge effective des ions. Par ailleurs, la perte d'énergie spécifique par choc donnant aux électrons une

IONS Ne^{20}_{10} énergie ~ 200 Mev [Hilac Berkeley] R = 130 μ
développement normal



10 μ

Fig 1 — G_5 —

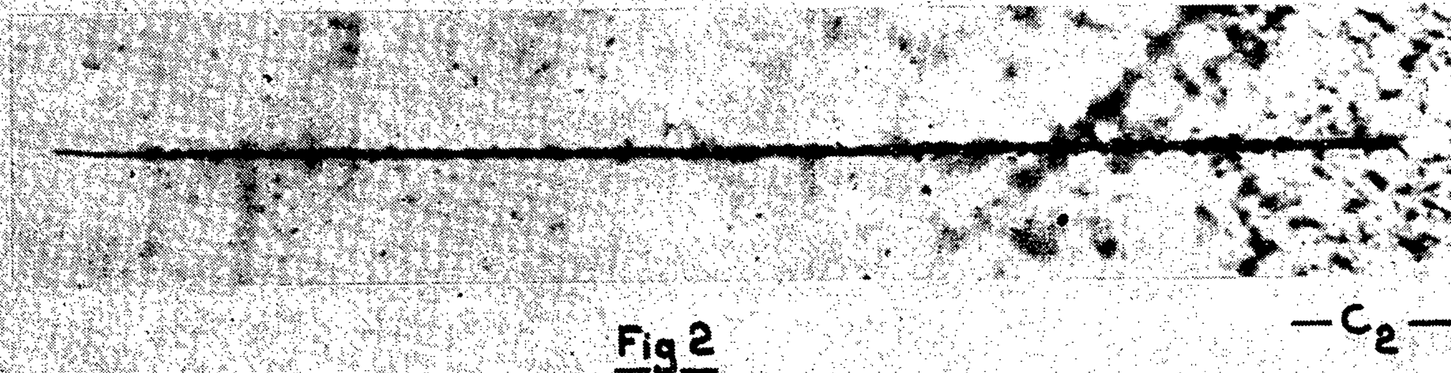


Fig 2 — C_2 —

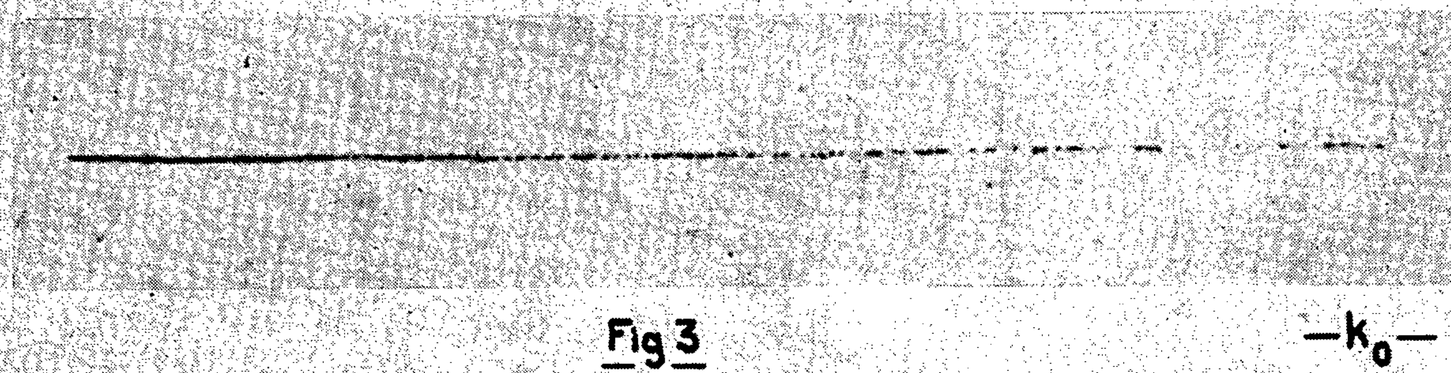


Fig 3 — K_0 —

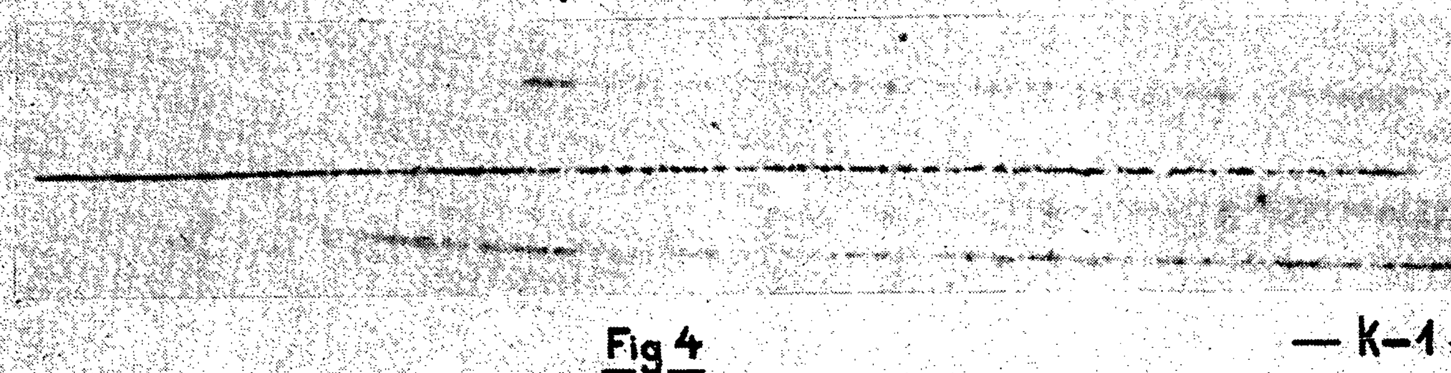


Fig 4 — K-1 —

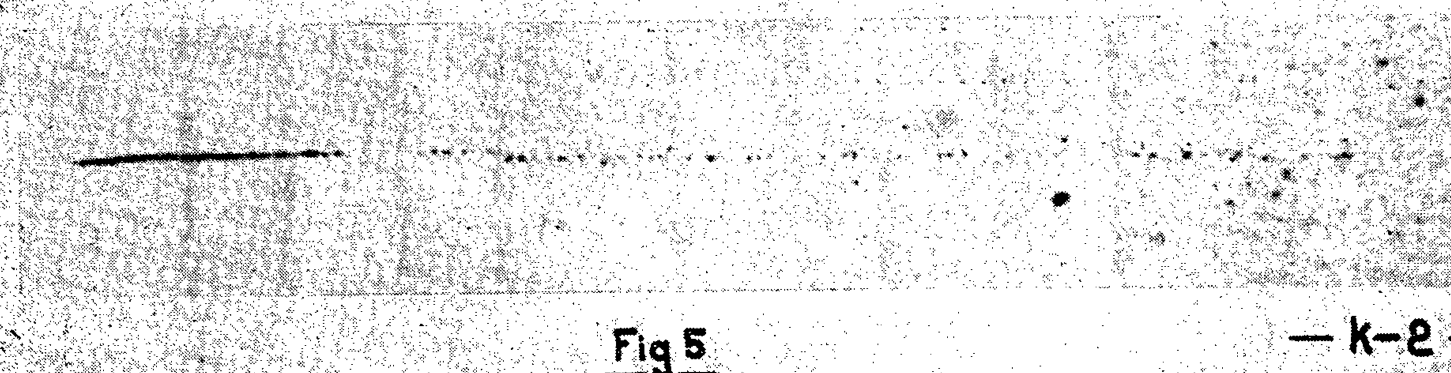


Fig 5 — K-2 —

énergie $\eta \geqq 2$ keV est donnée par

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi z^2 e^4 NZ}{mv^2} \text{Log} \frac{2mv^2}{\eta},$$

z désignant la charge effective de l'ion, compte tenu de sa vitesse. Les valeurs de z sont celles proposées par Papineau (3). La différence entre ces deux pertes d'énergie donne la perte d'énergie « restreinte » responsable de l'ionisation primaire.

Il résulte de ces calculs et des valeurs mesurées, que, dans le cas de ${}^{20}_{10}$Ne, pour une émulsion K_0 développée normalement, la trace devient continue pour un dE/dx primaire de 1 360 keV/μ. Cette valeur correspond pour ${}^{16}_{8}$O à une longueur $l = 20$ μ, pour ${}^{14}_{7}$N à $l = 12$ μ. Pour ${}^{12}_{6}$C et les ions $Z < 6$, le maximum de dE/dx est inférieur à la valeur critique. Pour ${}^{40}_{18}$A à 320 MeV, dE/dx primaire est de l'ordre de 2 200 keV/μ. Ces prévisions théoriques ont pu être confirmées expérimentalement. Pour ${}^{14}_{7}$N, on a trouvé l expérimental $= 11,5$ μ, pour ${}^{12}_{6}$C aucune partie n'est décelable, pour ${}^{40}_{18}$A, $l \geqq 100$ μ. La longueur l peut donc constituer un nouveau critère intéressant pour l'identification des traces d'ions lourds.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) P. Cüer, *Sciences et Industries Phot.*, 18, 1947, p. 321; P. Cüer et J. P. Lonchamp, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 70; P. Cüer, J. P. Lonchamp et Ch. Gegauff, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 709.

(2) L'exposition a été réalisée par MM. W. Barkas H. Heckman et F. Smith au « Hilac » à Berkeley.

(3) A. Papineau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2933 et communication privée.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Un maser à résonance magnétique nucléaire dans les champs faibles.* Note (*) de MM. **Henri Benoit**, **Pierre Grivet** et **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le Maser utilise un courant de benzène où la température de spin des protons est négative d'environ — 0,3° K dans un champ de 3 gauss. On a observé dans ce champ l'émission stimulée de radiation à la fréquence de résonance des protons. On étudie quelques propriétés de ce Maser.

1. Dispositif expérimental. — *a. La circulation du benzène.* — Le benzène est refoulé par une pompe dans un réservoir. Il coule par gravité de ce récipient et le débit — environ 20 cm³/s — peut être réglé par la hauteur de chute. Il séjourne ensuite dans un réservoir de 500 cm³ placé dans l'entrefer d'un électroaimant où règne un champ magnétique $H_0 = 7500$ G. Il sort de ce réservoir par un tuyau de 20 mm² de section à une vitesse $v = 1$ m/s en traversant une première bobine d'excitation B_1 placée au voisinage de l'aimant puis une

deuxième bobine de détection B_2, volume 25 cm³, placée au centre d'un système de bobines de Helmholtz. Le temps mis par le benzène pour aller du réservoir situé dans l'entrefer à la bobine B_2 est de 2 s par le circuit n° 1. Nous disposons aussi d'une canalisation n° 2 entre les bobines B_1 et B_2, pour laquelle le temps de parcours est de 5,6 s (*fig.* 1).

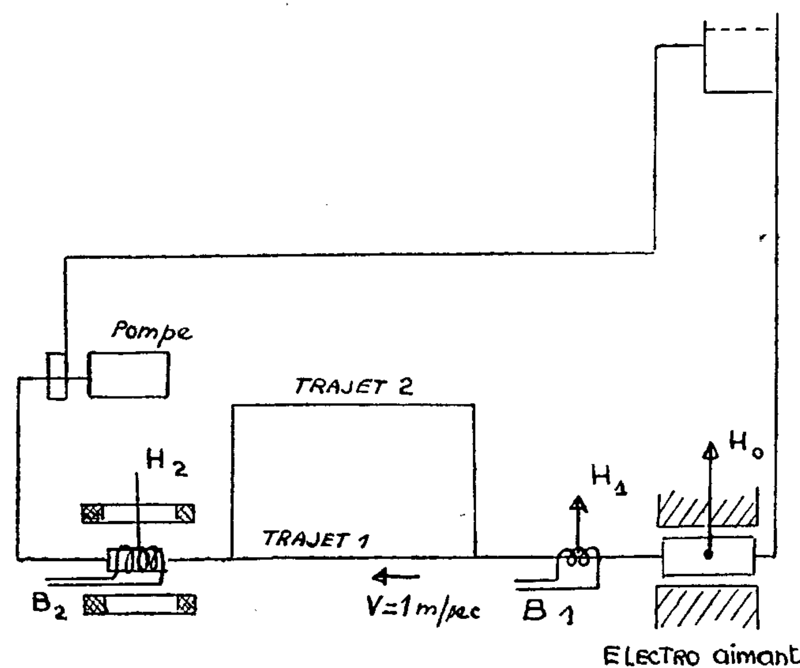


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

b. Le retournement des spins (¹). — Nous faisons passer dans la bobine d'excitation B, un courant alternatif de fréquence $\omega_1/2\pi = 35$ kHz qui y crée un champ tournant $h_1 = 0,4$ G. Cette bobine est placée dans le champ de fuite de l'aimant de telle sorte que le champ magnétique soit à une extrémité de la bobine supérieure au champ $H_1 = \omega_1/\gamma$, et à l'autre extrémité inférieur à cette valeur.

La condition de passage rapide adiabatique $dH/dt \ll \gamma h_1^2$ est réalisée. On a en effet numériquement : vitesse d'écoulement du benzène, $v = 1$ m/s, gradient du champ magnétique le long du tuyau $dH/dr = 2$ G/cm, rapport gyromagnétique des protons $\gamma = 26\,700$ et champ magnétique tournant dans la bobine B_1, $h_1 = 0,4$ G, d'où $v\,dH/dr = 1/20\,\gamma h_1^2$ et le dispositif retourne efficacement le moment magnétique macroscopique des protons.

c. Le Maser. — La self de détection de 50 mm de long sur 27 mm de diamètre a un coefficient de surtension de 35 à 15 kHz. Cet amortissement ohmique est convenablement diminué en branchant en parallèle une résistance négative suivant le montage très stable proposé par Harris (²) qui permet d'obtenir des surtensions effectives de l'ordre de Q = 1000 (et même très supérieures si besoin est, dans la mise au point). Après amplification, on attaque l'entrée verticale d'un oscillographe cathodique. La bobine B_2 est placée suffisamment loin de l'électroaimant pour que le champ de fuite résiduel ne soit pas supérieur à 0,1 G. Elle est au centre d'un système de bobines d'Helmholtz de 16 cm de rayon qui créent un champ d'environ 3 G qui s'ajoute au champ terrestre. Le champ de fuite de l'électroaimant est perpendiculaire à ce champ

de telle sorte que son influence soit faible. Un deuxième jeu d'enroulements auxiliaires sert au balayage du champ magnétique : on y envoie un courant en dent de scie qui attaque également l'entrée horizontale de l'oscillographe cathodique. Lorsqu'on fait couler, à l'intérieur de la bobine à haute surtension, le courant de benzène à température de spin négative, on se trouve dans les conditions de fonctionnement en Maser prévues par Townes (3) et Vladimirsky (4) et déjà réalisées par nous en champ fort (5).

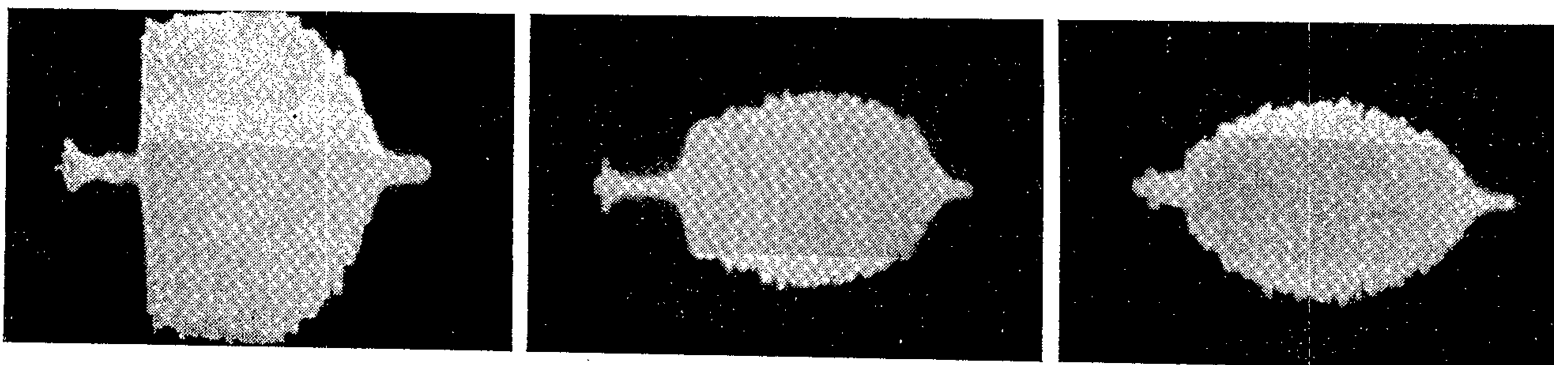


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 2. — Oscillation du Maser lorsque le champ H_2 passe par la résonance. Largeur du balayage 8,4 mG, amplitude maximum du signal : 2,8 mV crête à crête aux bornes de B_2.

Fig. 3. — Oscillation du Maser lorsque le champ H_2 passe à la résonance, le benzène ayant suivi le trajet le plus long. Amplitude du balayage 4,2 mG; amplitude du signal 1,5 mV crête à crête aux bornes de B_2.

Fig. 4. — Oscillation du Maser lorsque le champ H_2 passe par la résonance, le benzène ayant suivi le trajet rapide et l'induction dans l'électroaimant ayant été réduite aux 3/10e de sa valeur initiale. Même balayage et gain vertical que pour la figure 3.

2. Résultats. — *a. Amplitude du signal d'émission.* — Dans les conditions décrites la tension d'oscillation entretenue aux bornes de la bobine B_2 est d'environ 1 mV_{eff} soit un champ tournant de 0,28 mG. La figure 2 représente la tension d'oscillation aux bornes de B_2 en fonction du champ magnétique H_2. Le balayage en 20 s est un peu trop rapide et la courbe est dissymétrique avec un démarrage rapide et un lent décrochage des oscillations du Maser. La plage d'accrochage est de 7 mG.

b. Mesure du T_1 *du benzène.* — Ce dispositif nous a mené à une nouvelle mesure du temps de relaxation T_1 du benzène. Lorsque nous faisons passer le benzène par la canalisation n° 2 la durée du trajet est plus longue et la dépolarisation des protons du benzène par relaxation plus grande. Nous observons un signal plus faible (*fig.* 3) le champ de polarisation dans l'aimant étant $H_0 = 7\,500$ G. En utilisant la canalisation n° 1 et en réduisant le champ de polarisation à $H'_0 = 2\,250$ G, nous obtenons sensiblement le même signal (*fig.* 4). Les polarisations sont donc les mêmes dans la bobine B_2. Si nous appelons Δt la différence des durées de trajet t_1 et t_2 par les canalisations nos 1 et 2, alors $H'_0/H_0 = \exp(-\Delta t/T_1)$. La durée effective de transit t des noyaux de l'excitation à la réception est mesurée de la manière suivante. On ajuste le champ directeur dans les bobines d'Helmholtz au centre de la plage d'accro-

chage, le générateur qui alimente la bobine B_1 étant arrêté. On établit brusquement la haute tension de ce générateur et l'on mesure le temps au bout duquel les oscillations s'amorcent dans la bobine B_2. La différence des temps correspondant aux trajets 1 et 2 donne $\Delta t = 3,6$ s.

On évalue ainsi le T_1 du benzène employé à $T_1 = 3 \pm 0,5$ s, alors que le T_1 du benzène pur est de 19 s. Notre benzène est certainement pollué par des impuretés provenant des joints, des tuyaux en polychlorure de vinyle et par de l'oxygène dissous (on opère ici à l'air libre).

CONCLUSION. — Nous avons mis au point un nouveau dispositif de Maser à résonance magnétique nucléaire en champ faible qui offre entre autres les propriétés suivantes :

1° Étude expérimentale de la condition d'accrochage prévue par Townes. En particulier cette condition est indépendante du champ directeur dans la bobine de réception et nous préparons des expériences dans le champ terrestre en éloignant beaucoup plus l'aimant de polarisation par l'emploi de liquide à temps de relaxation plus long (chloroforme, $T_1 = 90$ s) ce qui permet d'espérer de bonnes conditions de mesures du champ terrestre.

2° On a un modèle du Maser de Townes à basse fréquence, ce qui permet d'étudier commodément les effets secondaires (pulling, entre autres).

3° On peut réaliser un spectroscope d'émission et étudier les effets du couplage spin-spin en champ faible avec une simplicité de moyen très grande quand on la compare à une méthode classique ([6]), ([7]).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

([1]) H. BENOIT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3053.
([2]) H. E. HARRIS, *Electronics*, mai 1951, p. 130.
([3]) J. COMBRISSON, A. HONIG et T. C. TOWNES, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2451.
([4]) K. V. VLADIMIRSKY, *J. E. T. P.*, 33, 1957, p. 532.
([5]) H. BENOIT, P. GRIVET et L. GUIBE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3608.
([6]) D. ROUX, *Thèse* (*Helv. Phys. Acta*, 31, fasc. 5, p. 511).
([7]) J. M. ROCARD, *Thèse*, Paris.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine*)

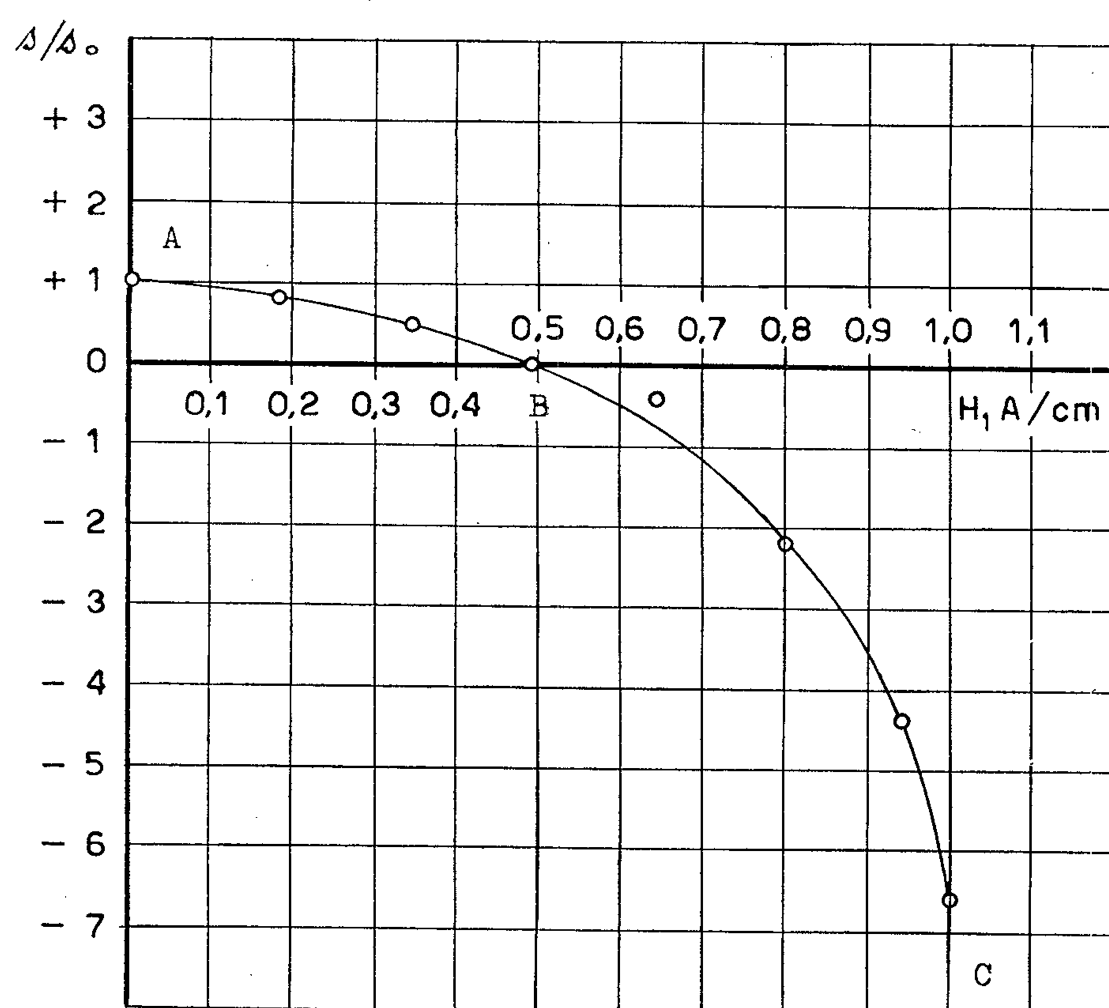
RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Observation de l'effet Overhauser dans un gaz en présence d'une substance paramagnétique solide.* Note (*) de MM. **JEAN-PIERRE BOREL** et **PIET CORNAZ**, transmise par M. Jean Cabanes.

1. Depuis les prédictions théoriques d'Overhauser et leur généralisation par F. Bloch et A. Abragam ([1]), ([2]), ([3]), la double résonance sur le noyau et l'électron a été étudiée par plusieurs expérimentateurs.

2. F. Bloch a montré que lorsqu'on a un gaz enfermé dans un récipient en présence d'une poudre paramagnétique finement divisée, les collisions

des molécules du gaz avec la surface du solide causent une réorientation des moments nucléaires. Cet effet a été utilisé par Proctor et Yu pour étudier le ^{129}Xe (4), (5).

3. Les auteurs se proposent de décrire une observation de l'effet Overhauser qui a été faite dans un gaz (propane) en présence d'une substance paramagnétique finement divisée (diphényl-picrylhydrazyl, écrit par la suite DPPH).



Effet Overhauser dans le
Propane (10 Kg/cm^2)+DPPH
(H_1 est la demi-amplitude du champ H.F. à 118,5 Mc.)

Fig. 1 — Variation relative du signal de résonance magnétique du piston du propane en fonction de la demi-amplitude (H_1) du champ de résonance électronique du DPPH.

4. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

La tête de résonance nucléaire a un volume de 50 cm^3, la moitié de ce volume étant occupé par la poudre paramagnétique. L'observation se fait en utilisant un pont de Bloembergen-Purcell-Pound légèrement modifié. Le signal n'est pas observé à l'oscillographe, mais enregistré en utilisant un détecteur de phase d'un type déjà décrit (6).

Nous avons choisi de travailler à 42,3 G, ce qui correspond à une fréquence de 180 kc pour le proton et 118,5 Mc pour la résonance paramagnétique du DPPH.

Dans ces conditions, on a pour le proton du propane un rapport signal/bruit de 10 (en l'absence du champ H. F. à 118,5 Mc) avec une pression de 10 kg/cm^2 environ.

5. Le temps de relaxation T_1 du proton dans le propane n'est que peu modifié par la présence du DPPH. Il a toutefois été possible d'observer un changement important de la polarisation nucléaire lorsqu'on tend à saturer la résonance paramagnétique du DPPH.

Les résultats sont représentés à la figure 1.

On constate de A à B une diminution du signal de résonance nucléaire, en B un changement de phase, puis de B à C une augmentation du signal avec sa phase inversée.

6. Un effet plus complet doit être obtenu en utilisant ^{3}He ou ^{129}Xe dont le temps de relaxation nucléaire intrinsèque est très long du fait qu'ils ont une molécule monoatomique. L'utilisation du propane se justifie toutefois pour les premiers essais.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 944.
(2) A. Abragam, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1729.
(3) A. Overhauser, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 411.
(4) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 1062.
(5) W. G. Proctor et F. C. Yu, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 20.
(6) J.-P. Borel et C. Manus, *H. P. A.*, 30, 1957, p. 256.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique, Université de Lausanne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conditions à réaliser pour déterminer par spectrographie infrarouge les constantes de l'équilibre entre les formes monomère et dimère du peroxyde d'azote gazeux.* Note (*) de Mlle **Janine Jacob**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer les constantes de l'équilibre : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ à condition d'opérer avec une absorption totale faible, c'est-à-dire avec une pression partielle de NO_2 peu élevée, et avec une pression totale constante et élevée, pour que l'élargissement des raies de rotation-vibration n'intervienne pas.

1. Différents auteurs ont étudié, par des mesures de densité de vapeur ou par des méthodes qui s'y rattachent, les constantes d'équilibre entre les formes monomère et dimère du peroxyde d'azote à l'état gazeux.

Nous nous sommes proposé de déterminer les conditions, dans lesquelles il convient d'opérer pour appliquer la spectrographie infrarouge à l'étude de cet équilibre.

Si nous considérons le spectre infrarouge du mélange gazeux N_2O_4-NO_2, en faisant croître la température du gaz à partir de la température ordinaire, les bandes d'absorption du monomère deviennent de plus en plus fortes, alors que

les bandes du dimère s'atténuent pour disparaître, lorsque tout le dimère se trouve dissocié. Ce phénomène avait été observé par divers auteurs, mais des mesures quantitatives, nécessaires pour suivre par spectrographie infrarouge la transformation réversible $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ manquaient jusqu'à présent.

On a utilisé une cuve en verre, avec des faces en AgCl, collées au moyen d'araldite par l'intermédiaire de rondelles d'hypalon. On chauffe la cuve à l'aide d'un petit four cylindrique en amiante, et un couple thermoélectrique permet de suivre la température.

2. La loi d'action de masse appliquée à l'équation précédente s'exprime par $p^2_{NO_2}/p_{N_2O_4} = K$.

Pour calculer la constante d'équilibre K à une température donnée, il nous faut donc connaître les pressions partielles de NO_2 et N_2O_4, p_{NO_2} et $p_{N_2O_4}$ à cette température.

Ces pressions se relient aux densités optiques des bandes d'absorption caractéristiques de ce gaz par la loi de Beer-Lambert, appliquée à un gaz : $D = \gamma p$, D représentant la densité optique c'est-à-dire $\log I_0/I$ avec I et I_0 intensités en présence ou en l'absence du gaz; γ, pseudo-coefficient d'extinction, est proportionnel à la longueur absorbante et au coefficient d'absorption du gaz pour la fréquence envisagée.

On ne peut connaître γ que pour une bande caractéristique de NO_2, puisqu'à partir d'une certaine température, tout N_2O_4 est dissocié en NO_2.

x_t étant la fraction de dissociation de N_2O_4 et n le nombre initial de molécules de N_2O_4, si tout le gaz se trouve sous la forme du dimère, on peut écrire :

$$p_{t\,NO_2} = \frac{2x_t}{1 + x_t} P_t,$$

P_t représentant la pression totale, qui est connue à la température de remplissage de la cuve. V étant le volume de la cuve, et K la constante des gaz parfaits,

$$P_t V = n(1 + x_t) BT.$$

A la température θ, telle que N_2O_4 se trouve complètement dissocié :

$$P_\theta V = 2nRT_\theta.$$

De plus

$$D_t = \gamma_{NO_2} p_{t\,NO_2},$$
$$D_\theta = \gamma_{NO_2} p_{\theta\,NO_2} = \gamma_{NO_2} P_\theta.$$

On en tire, pour la fraction de dissociation :

$$x_t = \frac{D_t T_\theta}{D_\theta T}.$$

On en déduit p_{NO_2} à la température ordinaire, d'où le coefficient γ_{NO_2} pour la

longueur d'onde considérée. En mesurant les densités optiques pour d'autres températures, on obtient alors p_{NO_2} pour chacune d'elles.

On calculera de même $p_{N_2O_4}$ à partir de P et p_{NO_2} à la température ordinaire, d'où $\gamma_{N_2O_4}$ pour la longueur d'onde considérée et par conséquent $p_{N_2O_4}$ pour les différentes températures.

3. Nous avons choisi la bande ν_3 de NO_2 à 1617 cm^{-1}, et la bande ν_{11} de N_2O_4 à 1255 cm^{-1} (cuve de 1,7 cm) :

P initiale : 13,5 mm.

Températures (°C).	$D = \log \frac{I_0}{I}$ 1617 cm^{-1}.	1255 cm^{-1}.	K D'après nos mesures.	D'après Wourtzel.
25	0,130	0,046	0,10	0,14
30,5	0,164	0,041	0,17	0,19
42	0,172	0,017	0,46	0,45
52	0,182	–	–	–
81	0,205	–	–	–

P initiale : 69 mm.

Températures (°C).	$D = \log \frac{I_0}{I}$ 1617 cm^{-1}.	1255 cm^{-1}.	K D'après nos mesures.	D'après Wourtzel.
23,5	0,483	0,900	1,26	0,13
28	0,523	0,771	1,72	0,17
45	0,572	0,415	3,83	0,54
56	0,643	0,220	9,1	0,95
80	0,652	0,073	28	4,1

Le tableau ci-dessus indique les résultats obtenus pour la pression la plus faible et pour la pression la plus forte étudiées. *Pour la pression la plus faible, les constantes calculées sont sensiblement identiques aux résultats des auteurs qui ont étudié l'équilibre par des mesures de densité de vapeur. Mais pour les pressions plus fortes, elles s'en écartent considérablement.*

4. Pour étudier les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert, nous avons calculé pour chaque pression initiale, à partir des constantes d'équilibre d'autres auteurs, les pressions partielles de NO_2 à chaque température, et nous avons porté sur un graphique les densités optiques de la bande de NO_2 à 1617 cm^{-1} en fonction des pressions partielles de NO_2 ainsi calculées. Pour chaque pression initiale, nous obtenons une courbe différente. Seulement dans le cas d'une pression initiale faible, cette courbe est une droite passant par l'origine, et la loi de Beer-Lambert se trouve vérifiée dans ce domaine de pression. Mais, lorsque la pression initiale devient plus forte, les courbes obtenues s'éloignent de la droite précédente et présentent une concavité vers les ordonnées décroissantes.

Dans les gaz, la mesure des intensités des bandes de rotation-vibration se relie à leur structure fine. On peut alors s'expliquer les résultats précédents, aussi bien dans le cas d'une pression faible où la largeur de raie reste sensiblement constante et où la densité optique varie proportionnellement à la pression, que dans l'hypothèse d'une pression moyenne ou forte, qui conduit à une variation de la densité optique proportionnelle à $\sqrt{p}$ et où la largeur de raie ne demeure plus constante.

5. Notre méthode se présente donc comme possible en milieu gazeux, à condition d'opérer correctement. *Aux pressions faibles, nous avons obtenu de bons résultats pour le calcul de la constante de l'équilibre* $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. *Mais pour les pressions plus élevées, on ne peut par cette méthode faire un calcul correct de cette constante.*

Les meilleures conditions d'application de la loi de Beer-Lambert correspondent ainsi à :

— une absorption faible, c'est-à-dire une pression partielle de NO_2 faible;

— une pression totale constante mais élevée, pour éviter la séparation, et par conséquent, l'élargissement éventuel des raies de rotation-vibration (introduction d'un gaz étranger).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Faraday des anhydrides et chlorures d'acides aliphatiques.* Note de MM. **Daniel Voigt** et **Fernand Gallais**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures d'effet Faraday portant sur les six premiers anhydrides et chlorures d'acides aliphatiques ont permis de déterminer le module des groupements fonctionnels correspondants. En utilisant en même temps les esters aliphatiques, on a calculé les contributions de l'oxygène lié à un ou deux carbones et celle du chlore. Les résultats s'accordent avec ceux obtenus dans d'autres séries.

Depuis que Perkin en 1888 (1) a déterminé les constantes magnétooptiques du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique, aucune autre mesure au sujet des anhydrides et chlorures d'acides aliphatiques n'a, à notre connaissance, été publiée.

Il nous a paru intéressant de combler cette lacune, et par l'étude d'un nombre suffisant de ces composés, de déterminer les modules des groupements fonctionnels correspondants avec assez de précision.

Ayant procédé à la purification de divers échantillons des six premiers termes de chacune des séries étudiées, nous avons effectué les mesures d'effet Faraday correspondantes, en utilisant un appareillage déjà décrit antérieurement (2).

Ces mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous : t, D_4^t, ρ, $[\rho]$, et $[\rho_M]$ ont la même signification que dans nos publications précédentes. Les mesures optiques sont relatives à $\lambda = 0{,}578\,\mu$, et $[\rho]_M$ est donné en minutes et en radians, pour permettre les comparaisons avec diverses autres publications. Dans la dernière colonne, nous avons fait figurer la contribution du groupement fonctionnel, tel qu'on peut l'évaluer en retranchant de la constante moléculaire la contribution de la chaîne hydrocarbonée ($[\rho](C) = 3{,}7$, $[\rho](H) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ rad).

Composé.	t(°C).	D_4^t.	ρ (min.).	$[\rho]$ (min.).	$10^2[\rho]_M$ (min.).	$10^5[\rho]_M$ (rad.).	$10^5[\rho](C_2O_3)$ (rad).
$O(C(=O)CH_3)_2$	–	–	–	–	–	30,5 (*)	12,3
$O(C(=O)C_2H_5)_2$	20,0	1,0095	0,01176	0,01165	151,7	44,1	11,3
$O(C(=O)C_3H_7)_2$	20,0	0,9675	0,01237	0,01279	202,2	58,7	11,3
$O(C(=O)C_4H_9)_2$	20,0	0,9423	0,01277	0,01355	252,4	73,4	11,4
$O(C(=O)C_5H_{11})_2$	20,0	0,9288	0,01315	0,01416	303,4	88,2	11,6
$O(C(=O)C_6H_{13})_2$	20,0	0,9174	0,01345	0,01466	355,2	103,3	12,1
					Moyenne.......		11,6
							$10^5[\rho](COCl)$
$ClC(=O)CH_3$	–	–	–	–	–	27,2 (*)	18,1
$ClC(=O)C_2H_5$	20,0	1,0631	0,01356	0,01275	117,9	34,3	17,9
$ClC(=O)C_3H_7$	20,0	1,0282	0,01362	0,01324	143,4	41,7	18,0
$ClC(=O)C_4H_9$	20,0	0,9950	0,01383	0,01389	167,7	48,8	17,8
$ClC(=O)C_5H_{11}$	25,0	0,9710	0,01395	0,01436	193,4	56,2	17,9
$ClC(=O)C_6H_{13}$	20,0	0,9625	0,01412	0,01467	218,2	63,5	17,9
					Moyenne.......		17,9

(*) Mesures de Perkin ([1]).

Dans la mesure où la constance des modules atomiques peut être admise, la rotation 11,6.10⁻⁵ rad. du groupement O=C—O—C=O (I) représente la somme des rotations atomiques des deux carbones, de deux oxygènes liés à un seul atome de carbone (=O) et d'un oxygène uni à deux carbones différents (—O—).

Pour connaître les contributions atomiques de chacun des oxygènes ci-dessus, il faut faire appel à un groupe supplémentaire de composés. Les esters aliphatiques $R_1C\langle^{O}_{OR_2}$ conviennent parfaitement, puisque la soustraction des radicaux hydrocarbonés conduit au reste fonctionnel O=C—O— (II) qui comprend lui aussi les deux types d'oxygène qui nous intéressent.

En utilisant les rotations moléculaires des acétates, propionates, butyrates, valérates et caproates de méthyle, d'éthyle et de propyle, telles qu'on les trouve dans les tables de de Mallemann ([3]) on obtient, compte tenu du nombre convenable de carbones et d'hydrogènes, le module moyen de $6,1.10^{-5}$ rad. pour le groupement (II).

En admettant encore ici la contribution de $3,7.10^{-5}$ rad. pour un atome de carbone, on peut alors calculer le module de chacun des oxygènes dans les composés étudiés. On trouve

$$[\rho](=\mathrm{O}) = 11,6 - (6,1 + 3,7) = 1,8.10^{-5}\ \mathrm{rad},$$
$$[\rho](-\mathrm{O}-) = (6,1 \times 2) - 11,6 = 0,6.10^{-5}\ \mathrm{rad}.$$

On peut aussi calculer le module de l'oxygène lié à deux atomes de carbone en s'adressant à la série des éthers-oxydes, $R_1 - O - R_2$: il suffit de retrancher des constantes moléculaires ([3]) la contrihution des radicaux hydrocarbonés. On trouve alors un résultat légèrement différent, soit :

$$[\rho](-\mathrm{O}-) = 1,1.10^{-5}\ \mathrm{rad}.$$

Il semble donc qu'il soit difficile d'attribuer des valeurs tout à fait invariables à des modules comme ceux que nous cherchons à déterminer et en tout cas la différence entre les modules trouvés pour (= O) et (—O—) n'est peut-être pas aussi significative qu'on serait tenté de le croire au premier abord. Du reste les susceptibilités atomiques de tels oxygènes ne sont pas non plus extrêmement différentes : $\chi(=\mathrm{O}) = -3,5.10^{-6}$, $\chi(-\mathrm{O}-) = -4,8.10^{-6}$, et il en est de même de leurs réfractivités.

Par ailleurs, en utilisant la contribution de l'oxygène (= O) telle que nous venons de la déterminer, on peut calculer le module du chlore dans le groupement fonctionnel des chlorures d'acide O=C—Cl (III) soit

$$[\rho](\mathrm{Cl}) = 17,9 - (1,8 + 3,7) = 12,4.10^{-5}\ \mathrm{rad}.$$

Ce résultat est très proche de celui qui a été trouvé (4) pour la contribution du même atome dans les alcanes halogénés, c'est-à-dire $12,2.10^{-5}$ rad.

(1) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.*, 53, 1888, p. 561.
(2) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, 242, 1946, p. 1292.
(3) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées : pouvoir rotatoire magnétique*, Hermann et Cie, Paris, 1951.
(4) D. Voigt et F. Gallais, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2892.

(*Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur la dissociation de certains acides aminés et sur celle de leurs complexes avec le nickel.* Note (*) de Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude de la variation des constantes de la valine et de la méthionine, d'une part, et de celles des complexes Ni^{++} valine et Ni^{++} méthionine d'autre part, dans des mélanges dioxanne-eau en fonction du pourcentage de dioxanne et en fonction de la température.

Afin d'évaluer l'influence du solvant sur la dissociation des acides aminés et sur la formation de leurs complexes avec le nickel nous avons, en appliquant les mêmes méthodes de détermination des constantes que précédemment (1), utilisé des mélanges eau-dioxanne à pourcentage croissant de dioxanne de façon à faire varier la constante diélectrique dans de larges limites.

Toute détermination de pH en solution non aqueuse ou partiellement non aqueuse exige l'établissement d'une échelle de pH valable uniquement pour le solvant considéré. Dans le dioxanne nous avons obtenu de telles échelles de pH à l'aide des valeurs K'_A et K'_B de dissociation de glycocolle en fonction du pourcentage de dioxanne, valeurs déterminées par Harned et Birdsall (2).

De façon à diminuer le potentiel de diffusion entre la solution étudiée et celle de l'électrode de référence, nous avons construit cette électrode de référence à calomel, ClLi saturé dans le même solvant que celui de la solution étudiée.

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-après.

On peut donc conclure de l'ensemble de ces résultats que, d'une manière générale, les entropies de formation des complexes Ni^{++} méthionine et Ni^{++} valine sont beaucoup plus élevées dans le milieu eau-dioxanne que dans l'eau pure, qu'il en est de même pour les entropies de formation des groupes — COOH et — NH_3^+ de la valine et de la méthionine.

TABLEAU I.

Constantes de dissociation, à différentes températures, des groupes —COOH *et* $—NH_3^+$ *de la valine et de la méthionine en fonction du pourcentage (en poids) de dioxanne.*

t (°C).		Méthionine. 0 %.	44,6 %.	59,7 %.	69,8 %.	Valine. 0 %.	44,6 %.	59,7 %.	69,8 %.
10	pK'_A	9,73	10,10	10,60	–	10,04	10,52	11,00	–
	pK'_B	2,13	3,17	3,52	–	2,33	3,15	3,74	–
15	pK'_A	9,58	9,99	10,46	11,06	9,90	10,40	10,86	11,46
	pK'_B	2,13	3,14	3,52	3,94	2,33	3,15	3,73	4,05
25	pK'_A	9,28	9,75	10,19	10,83	9,62	10,18	10,57	11,18
	pK'_B	2,12	3,09	3,51	3,88	2,32	3,12	3,72	4,04
30	pK'_A	9,15	9,66	10,07	10,72	9,49	10,06	10,43	11,06
	pK'_B	2,12	3,04	3,50	3,84	2,32	3,10	3,72	4,03
35	pK'_A	–	–	–	–	9,38	9,96	10,29	10,94
	pK'_B	–	–	–	–	2,32	3,09	3,71	4,02
40	pK'_A	8,92	9,42	9,84	10,51	9,25	9,86	10,16	10,83
	pK'_B	2,12	3,01	3,49	3,77	2,32	3,08	3,71	4,02

TABLEAU II.

Constantes de formation des complexes Ni^{++} *méthionine et* Ni^{++} *valine à différentes températures en fonction du pourcentage (en poids) de dioxanne.*

t (°C).		Complexes Ni^{++} méthionine. 0 %.	44,6 %.	59,7 %.	69,8 %.	Complexes Ni^{++} valine. 0 %.	44,6 %.	59,7 %.	69,8 %.
10	$\log k'_1$	5,77	–	7,41	–	5,62	7,01	7,57	–
	$\log k'_2$	4,87	–	6,71	–	4,48	5,66	6,62	–
	$\log k'_3$	2,80	–	–	–	2,66	3,69	4,98	–
15	$\log k'_1$	5,70	–	7,36	8,48	5,54	6,96	7,51	8,57
	$\log k'_2$	4,78	–	6,66	7,13	4,40	5,62	6,53	7,28
	$\log k'_3$	2,73	–	–	4,79	2,61	3,65	–	4,44
25	$\log k'_1$	5,56	6,84	7,30	–	5,45	6,87	7,38	8,40
	$\log k'_2$	4,63	5,91	6,55	–	4,27	5,56	6,31	7,04
	$\log k'_3$	2,63	3,94	–	–	2,48	3,58	–	4,30
30	$\log k'_1$	5,46	6,81	7,26	8,43	5,37	6,81	7,34	8,31
	$\log k'_2$	4,59	5,85	6,49	7,09	4,16	5,50	6,22	6,93
	$\log k'_3$	2,45	3,87	5,68	–	2,43	3,53	–	4,24
35	$\log k'_1$	–	–	–	–	5,34	6,79	7,25	8,23
	$\log k'_2$	–	–	–	–	4,12	5,48	6,10	6,84
	$\log k'_3$	–	–	–	–	2,38	3,48	–	4,18
40	$\log k'_1$	5,39	6,70	7,21	8,39	5,31	6,76	7,18	8,17
	$\log k'_2$	4,48	5,70	6,41	6,86	4,08	5,45	5,98	6,74
	$\log k'_3$	2,37	3,74	5,55	–	2,32	3,45	4,12	–

TABLEAU III.

Variations de l'enthalpie et de l'entropie des réactions étudiées.

$t = 25°C$.

	0 %.		44,6 %.		59,7 %.		69,8 %.	
	ΔH_0 (kcal).	ΔS_0 (cal mole^{-1} deg^{-1}).	ΔH_0 (kcal).	ΔS_0 (cal mole^{-1} deg^{-1}).	ΔH_0 (kcal).	ΔS_0 (cal mole^{-1} deg^{-1}).	ΔH_0 (kcal).	ΔS_0 (cal mole^{-1} deg^{-1}).
Méthionine.								
$Ni^{++} + R^- \rightleftharpoons NiR^+$...	− 5,17	8,1	− 4,00	17,9	−3,00	23,3	–	–
$NiR^+ + R^- \rightleftharpoons NiR_2$...	− 5,17	3,9	− 6,00	6,9	−4,00	16,6	–	–
$NiR_2 + R^- \rightleftharpoons NiR_3^-$...	− 6,42	− 9,5	− 5,50	− 0,4	–	–	–	–
$Ni^{++} + 3R^- \rightleftharpoons NiR_3^-$...	−16,76	2,5	−15,50	24,4	–	–	–	–
Valine.								
$Ni^{++} + R^- \rightleftharpoons NiR^+$...	− 4,33	10,4	− 3,75	16,6	−5,00	17,1	− 7,17	14,4
$NiR^+ + R^- \rightleftharpoons NiR_2$...	− 5,42	1,4	− 3,25	14,4	−8,25	1,3	− 8,50	3,7
$NiR_2 + R^- \rightleftharpoons NiR_3^-$...	− 4,50	− 3,8	− 3,75	3,7	–	–	− 5,17	2,3
$Ni^{++} + 3R^- \rightleftharpoons NiR_3^-$...	−14,25	8,0	−10,75	39,6	–	–	−20,84	20,4
Méthionine.								
$^+H_3N—R—COO^- \rightleftharpoons H_2N\text{-}R\text{-}COO^- + H^+$..	10,40	− 7,5	9,3	−13,2	10,10	−12,8	9,00	−19,4
$^+H_3N—R—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N\text{-}R\text{-}COO^- + H^+$.	0,14	− 9,3	3,5	− 2,3	0,65	−13,9	3,05	− 7,5
Valine.								
$^+H_3N—R—COO^- \rightleftharpoons H_2N\text{-}R\text{-}COO^- + H^+$.	10,65	− 8,8	8,9	−16,7	11,25	−10,6	10,00	−17,6
$^+H_3N—R—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N\text{-}R\text{-}COO^- + H^+$.	0,06	−10,3	1,0	−10,7	0,5	−15,4	0,50	−16,8

Signalons que pour les acides aminés ci-dessus, nous avons consigné dans le tableau III les entropies de dissociation et non de formation.

En outre, si l'on étudie les variations des pK de la valine et de la méthionine en fonction de pourcentage de dioxanne, on constate qu'elles ne sont pas linéaires et tout à fait comparables à celles des pK du glycocolle ce qui laisse supposer que dans la méthionine et la valine comme dans le glycocolle les ions mixtes de l'acide aminé diminuent en même temps que la teneur en eau du solvant tandis que les molécules neutres augmentent.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.

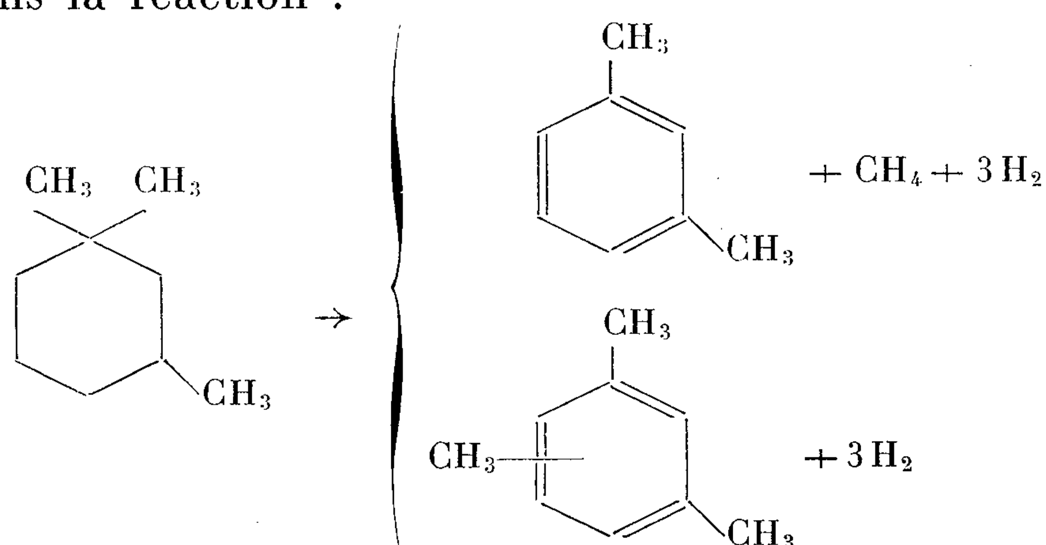
(2) H. S. HARNED et C. M. BIRDSALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1117.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Paris.*)

CATALYSE. — *Cinétique de la déshydrogénation du triméthyl-*1.1.3 *cyclohexane sur platine-alumine*. Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

La déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane sur platine-alumine vers 320° est une réaction d'ordre cinétique unité, dont l'énergie d'activation (34,2 kcal) est nettement plus élevée que celle de la déshydrogénation des cyclohexanes sans carbone quaternaire.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), que l'activité du catalyseur dans la réaction :



décroît rapidement dans le temps à cause d'un encrassement considérable de sa surface. La loi établie nous permet d'atteindre, à partir d'une courbe d'encrassement à vitesse spatiale constante, la valeur initiale de la conversion et, par suite, la cinétique de la réaction.

Tableau I.

N°	T(°C).	S(cm³/h).	τ.	$\Delta\tau$.
1	319	6,1	0,410	0,009
6	320	6,1	0,427	0,013
9	320	6,1	0,426	0,013
15	320	6,1	0,418	0,013
7	319	10,7	0,329	0,011
8	323	17,2	0,218	0,010
10	322	10,7	0,34	0,03
11	320	4,0	0,532	0,006
2	308	6,1	0,283	0,007
3	299	6,1	0,207	0,005
4	287	6,1	0,159	0,006
5	330	6,1	0,575	0,007
12	302	6,1	0,233	0,005
13	291	6,1	0,168	0,004

Le tableau I résume les essais réalisés à diverses températures et vitesses spatiales, sur un même catalyseur à 0,56 % de platine sur alumine, conte-

nant au total 22,5 mg de platine. Chaque ligne correspond au tracé d'une courbe complète d'encrassement à température et vitesse spatiale fixes,

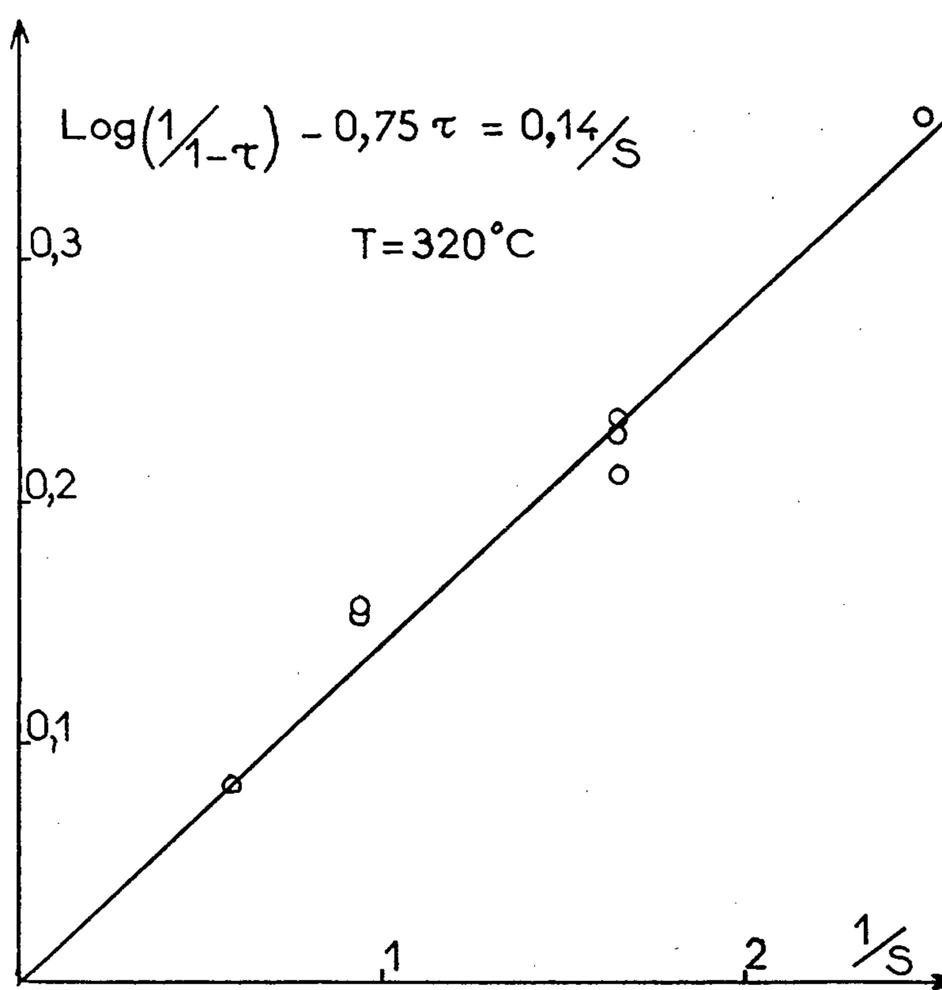


Fig. 1.

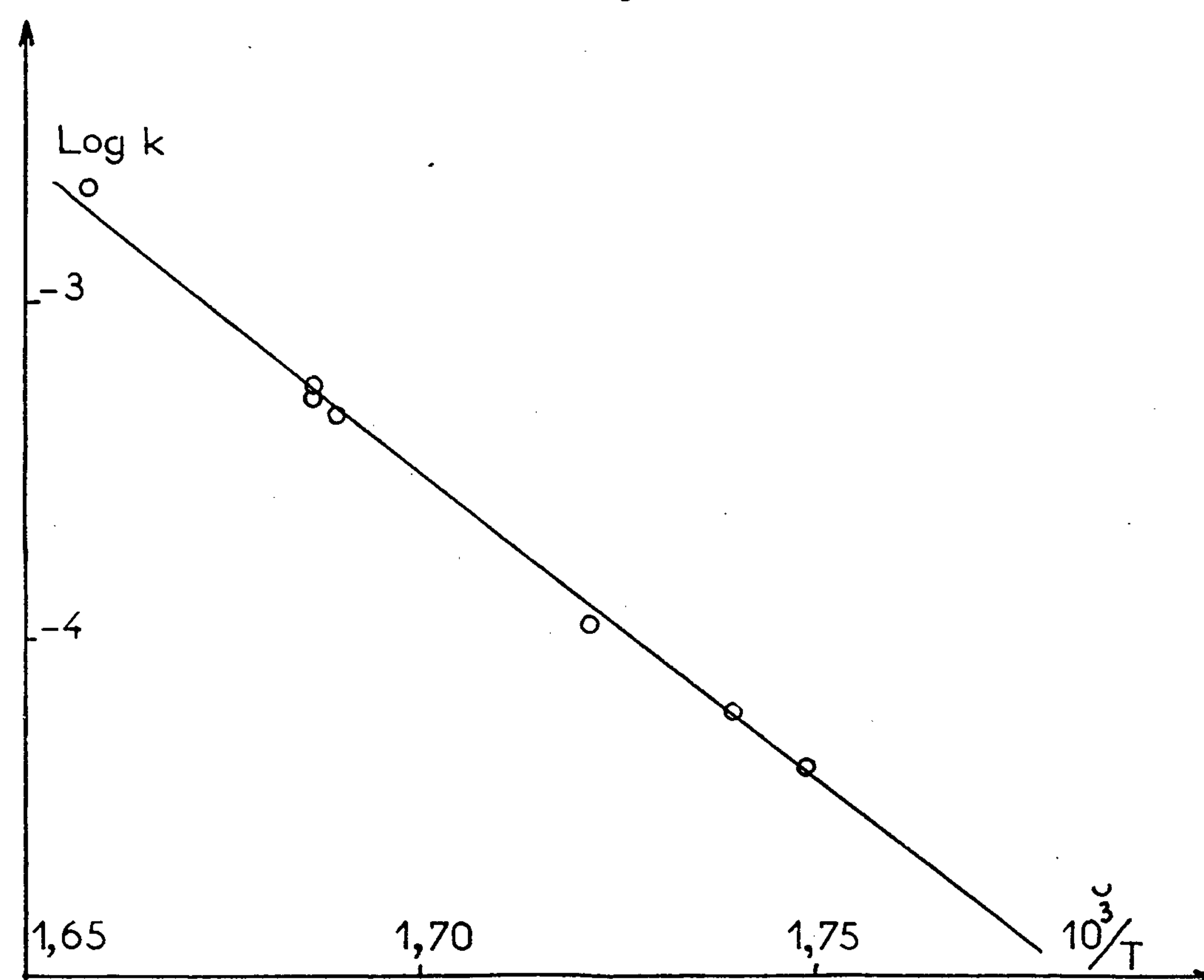


Fig. 2.

le taux de conversion τ et l'imprécision sur sa valeur $\Delta\tau$ résultant de l'extrapolation au temps zéro, par la loi hyperbolique que nous avons établie [1]. Les numéros correspondent à l'ordre chronologique des essais.

La première série (nos 1, 6, 9, 15) montre que le catalyseur reprend bien son activité initiale après chaque réactivation.

La deuxième série (nos 7, 8, 10, 11) donne la variation de la conversion avec la vitesse spatiale, à température constante.

Dans l'hypothèse d'une réaction hétérogène du premier ordre cinétique, la loi de variation du taux de conversion avec la vitesse spatiale doit être de la forme (2), (3) :

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}\frac{1}{1-\tau} - a\tau = \frac{k}{S}.$$

Cette loi est convenablement vérifiée à T = 320° C par les données des première et deuxième séries, en prenant :

$$a = 0,75, \qquad k = 0,14$$

(avec les unités employées ici) (*fig.* 1).

La valeur $a = 0,75$ est donnée par la théorie pour une réaction de décomposition en phase gaz donnant 4 moles pour 1 mole, si les gaz sont peu adsorbés sur le catalyseur.

L'équation (1) nous permet alors de calculer k aux diverses températures, à partir des résultats de la troisième série.

Le graphique d'Arrhénius Log k, 1/T, conduit à l'énergie d'activation approchée de E = 36 kcal (*fig.* 2).

A partir de cette grandeur, nous pouvons corriger les points des deux premières séries qui ne correspondent pas tous rigoureusement à T = 320°, à cause de difficultés expérimentales évidentes. La méthode des moindres carrés nous conduit à ajuster la valeur de a dans l'équation (1) : $a = 0,770$.

Cette nouvelle valeur a été à son tour utilisée pour calculer k aux diverses températures dans la troisième série d'essais. Le graphique d'Arrhénius ainsi corrigé donne une valeur de l'énergie d'activation E = 34,2 kcal (moindres carrés) si voisine de la précédente qu'une nouvelle itération ne nous a pas semblé indispensable.

En conclusion, la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane est bien une réaction du premier ordre cinétique, dont l'énergie d'activation est supérieure d'une vingtaine de kilocalories à celle de la déshydrogénation des cyclohexanes sans carbone quaternaire, qui donnent 12 à 18 kcal (4), (5).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) J.-E. Germain et R. Maurel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1854.
(2) M. I. Rozengart, *Chem. Abstracts*, 44, 1950, p. 6249 *c*.
(3) M. Ya Kagan et N. A. Shchleglova, *Ibid.*, 44, 1950, p. 1313 *c*.
(4) A. A. Balandin, *Ibid.*, 28, 1934, p. 2255; 29, 1935, p. 6130; 41, 1947, p. 2130.
(5) A. A. Tolstopyatova, L. A. Keyfits et W. Patrikeev, *Ibid.*, 46, 1952, p. 4339 *i*.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination du rapport entre le module de cisaillement d'un fer pur et le module de cisaillement de l'oxyde de fer* FeO *à* 20° C. Note (*) de MM. **Michel Cagnet**, **Gaston Collette** et **Jean Moreau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un pendule de torsion composé utilisé par ailleurs pour la mesure du frottement intérieur d'éprouvettes rigides [1], peut également servir à la détermination des modules des matériaux composant un trilame symétrique [2]. Nous nous sommes proposés d'utiliser cette technique pour la détermination du module de cisaillement du protoxyde de fer FeO, à 20° C.

Rappelons que l'éprouvette est mise en oscillations forcées de très faible amplitude (0,0025 rad) à l'aide d'un fil de torsion circulaire portant au voisinage de son milieu une masse oscillante dont l'inertie est variable à volonté. La méthode consiste à mesurer la période des oscillations :

a. du système fil + éprouvette non oxydée;

b. du système fil + éprouvette partiellement oxydée dans une atmosphère telle qu'il ne se forme que le protoxyde de fer FeO.

La première expérience permet de mesurer le rapport α entre le module de cisaillement de l'éprouvette non oxydée et le module de cisaillement du fil. La deuxième expérience permet de mesurer le rapport α' entre le module de cisaillement de l'oxyde et le module de cisaillement du fil.

L'avantage de cette méthode est de n'introduire que des contraintes extrêmement faibles dans l'éprouvette pendant la mesure et, par conséquent, d'éviter tout décollement ou fissuration de la couche d'oxyde.

Les essais ont été effectués sur du fer raffiné contenant comme principales impuretés 0,0077 % de O_2 et 0,014 % de Ni; les éprouvettes de $70 \times 10 \times 0,5$ mm, rectifiées puis polies mécaniquement ont été chromées aux deux extrémités sur 10 mm environ de façon à laisser non oxydées les surfaces serrées dans les mâchoires de l'appareil, évitant ainsi de briser l'oxyde au cours du montage de l'éprouvette. Elles ont ensuite été recuites dans un vide de 10^{-5} mm de mercure pendant 3 h à 680° C.

Après une première mesure de la période d'oscillation relative au fer pur, les éprouvettes ont été oxydées à 880° C dans une atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau en proportions telles que la couche d'oxyde ne soit formée que de FeO, ce qui était vérifié ultérieurement par micrographie. Une durée d'oxydation variable a permis de former des pellicules d'oxyde d'épaisseur différente. Elles ont été refroidies très rapidement pour éviter toute décomposition du protoxyde de fer. Les épaisseurs des couches d'oxyde et du fer restant ont été déterminées sur coupe polie après mesure de la période d'oscillation de l'éprouvette oxydée. Nous donnons dans le

tableau ci-dessous les résultats obtenus avec deux éprouvettes d'épaisseur différente.

Éprouvette n°	Conditions d'oxydation			Épaisseur (μ).				Résultats.		
	Temp. (°C).	$\frac{pH_2O}{pH_2}$.	Durée (h).	Avant ox. fer.	Après oxydation					
					fer.	FeO.	total.	α.	α'.	$\frac{\alpha'}{\alpha}$.
1....	880	2,34	16	523	70	390	850	1,056	0,554	0,524
2....	880	2,34	9	424	90	275	640	1,022	0,577	0,560

On voit que les deux déterminations du rapport α'/α sont tout à fait concordantes, malgré les erreurs faites dans la mesure des épaisseurs qui interviennent à la puissance 3 dans les calculs. En effet, les interfaces oxyde-fer et oxyde-atmosphère n'étant pas parfaitement planes, il est difficile d'évaluer avec exactitude, par micrographie, l'épaisseur moyenne des couches d'oxyde et de fer.

Il ressort néanmoins de ces mesures que le module de cisaillement du protoxyde de fer est à peu près égal à la moitié de celui du fer.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2756.

(2) G. Collette, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1856.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés des ferrites de sodium.* Note (*) de Mlle **Jeanine Théry** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le seul ferrite de sodium actuellement connu est le ferrite Fe_2O_3, Na_2O ou $FeNaO_2$, qui existe sous deux formes. L'une est rhomboèdrique, forme α, et a pour paramètre $a = 5{,}59$ Å, $\alpha = 31°\,20'$ (1), l'autre est orthorhombique, forme β, et a pour paramètres : $a = 5{,}672$ Å, $b = 7{,}316$ Å, $c = 5{,}377$ Å (2), (3). Nous avons étudié la stabilité de ces deux formes du ferrite, au cours de différents traitements thermiques. Nos expériences nous ont, d'autre part, permis de mettre en évidence l'existence d'un nouveau ferrite de sodium.

Nous préparons la variété rhomboèdrique du ferrite $FeNaO_2$ par deux méthodes :

1° Par action d'une solution de soude 6 N sur le sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\,\alpha$ aux environs de 200° C dans un creuset de fer pur sous un courant d'argon, pour éviter la carbonatation de la soude;

2° Par oxydation par un courant d'oxygène à 130° de la solution bleue

obtenue par attaque du fer pur en poudre par une solution concentrée de soude ([4]).

Dans les deux cas, on obtient la variété rhomboèdrique pure du ferrite (*fig.* 1 *a*).

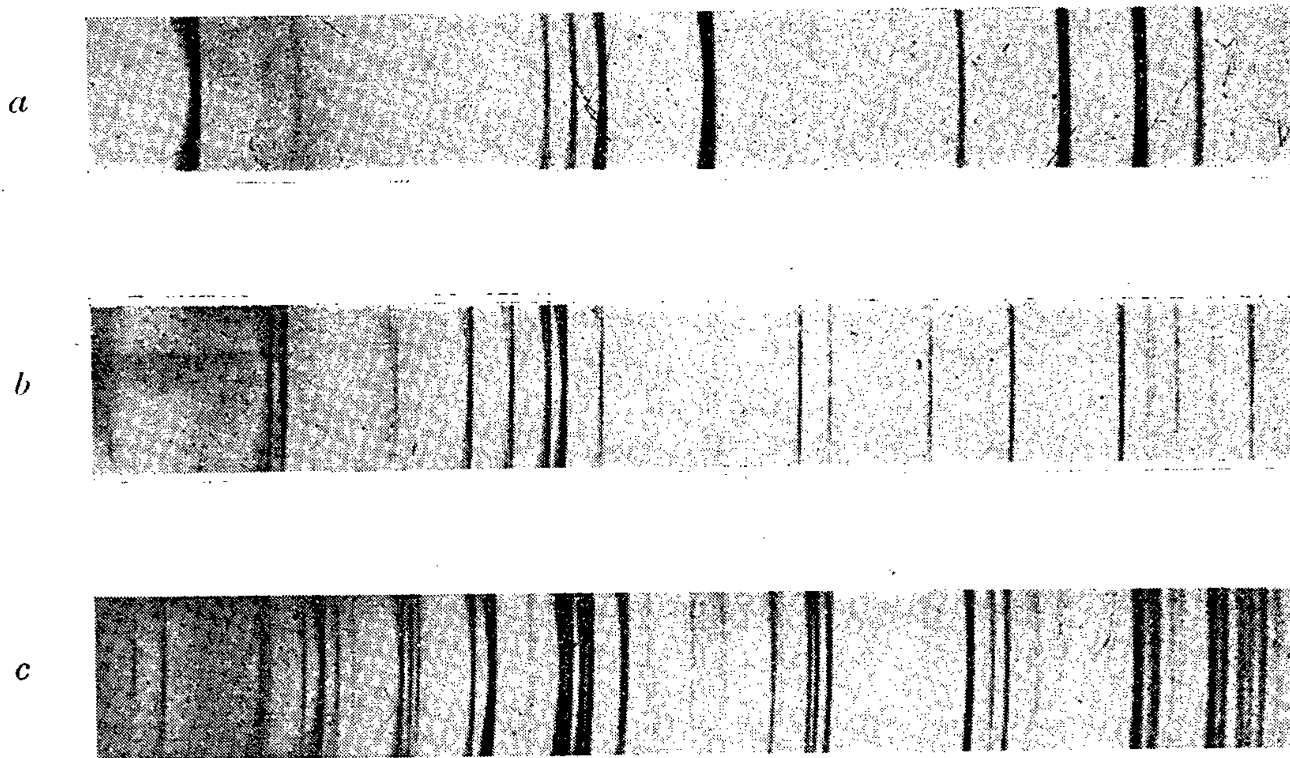


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda_{K_\alpha Co}$) :
a. Du ferrite de sodium Fe_2O_3, Na_2O rhomboèdrique;
b. Du ferrite de sodium Fe_2O_3, Na_2O orthorhombique;
c. Du ferrite $3Fe_2O_3$, $2Na_2O$.

Nous avons chauffé le produit obtenu à différentes températures comprises entre 500 et 1000° C. Par chauffage à des températures supérieures à 800°, le ferrite rhomboèdrique se transforme en donnant naissance au ferrite orthorhombique (*fig.* 1 *b*). Cette transformation est irréversible. Nous n'avons jamais pu régénérer la variété rhomboèdrique par chauffage à basse température de la variété orthorhombique.

La forme rhomboèdrique du ferrite apparaît donc comme une forme métastable qui ne peut être préparée qu'à basse température. La seule forme stable du ferrite de sodium est la forme orthorhombique. Nous avons d'ailleurs pu obtenir cette variété par chauffage de mélange en proportions convenables de sesquioxyde de fer et de carbonate de sodium, à des températures inférieures à la température de transformation, à 600° par exemple.

Nous avons étudié par dilatométrie la transformation rhomboèdrique-orthorhombique du ferrite de sodium. L'échantillon utilisé était un cube de ferrite fritté sous charge à 600°. La transformation se produit à 760° et se manifeste par une dilatation extrêmement importante (*fig.* 2).

L'amplitude de l'anomalie de dilatation atteint 20 % du volume initial

de l'échantillon. Cette valeur est en bon accord avec la valeur calculée à partir des constantes cristallines.

Volume de la maille $\alpha = 42{,}2\ \text{Å}^3$;

Volume de la maille $\beta = 54{,}4\ \text{Å}^3$ (3).

Il semble que l'importance de l'anomalie corresponde à une modification de la distribution des ions oxygènes autour des cations (3).

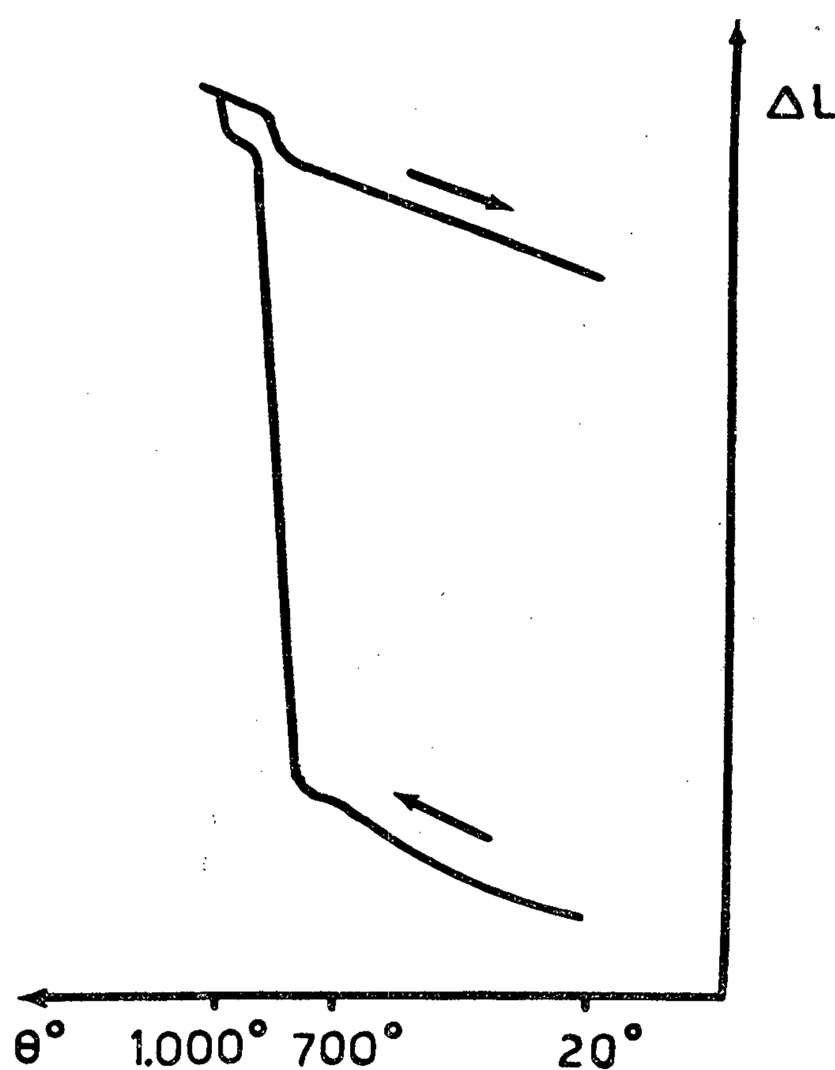


Fig. 2. — Analyse dilatométrique du ferrite de sodium rhomboèdrique.

A 1010° le ferrite orthorhombique subit une transformation réversible, qui se manifeste par une dilatation de l'échantillon de l'ordre de 1,3 % en volume. Nous n'avons pu conserver par trempe la phase obtenue à haute température et déterminer ainsi la nature de la transformation. Nous pensons que l'anomalie observée pourrait correspondre à une transformation ordre-désordre du ferrite.

D'autre part, par chauffage à 820° de mélanges de sesquioxyde de fer et de carbonate de sodium, nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau ferrite. Nous avons pu également l'obtenir par chauffage de mélanges de ferrite $FeNaO_2$ et de sesquioxyde de fer. La formule de ce ferrite paraît très voisine de $3Fe_2O_3$, $2Na_2O$ ou $Fe_6Na_4O_{11}$. Le diagramme de Debye-Scherrer de ce ferrite est très complexe et le volume de la maille cristalline est certainement élevé. Nous avons pu interpréter toutes les raies du diagramme dans le domaine angulaire étudié en admettant

l'existence d'une maille quadratique, de paramètres $a = b = 7,2$ kX et $c = 18,2$ kX (*fig.* 1 *c*).

Par chauffage jusqu'à 1000° nous n'avons observé aucune transformation de ce ferrite.

En résumé, nos expériences nous ont permis de montrer :

1° Que la seule forme stable du ferrite $FeNaO_2$ est la forme orthorhombique. La transformation rhomboèdrique-orthorhombique se produit à 760° et s'accompagne d'une dilatation considérable;

2° Qu'il existe un autre ferrite de sodium de formule voisine de $3\,Fe_2O_3$, $2\,Na_2O$.

Les ferrites de sodium ainsi préparés sont des produits importants; en effet, suivant la structure du ferrite initial, l'hydrolyse conduit à des composés différents. L'un d'entre eux, l'hydrate de Van Bemmelen ([5]), donne naissance, par déshydratation, à un sesquioxyde ferromagnétique $Fe_2O_3\,\gamma$ doué d'une très grande stabilité ([6]).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

([1]) GOLDSTAUB, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 280.
([2]) DODERO et DEPORTES, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2939.
([3]) BERTAUT et BLUM, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 429.
([4]) SCHOLDER, *Angew. Chem.*, **49**, 1936, p. 255-259.
([5]) VAN BEMMELEN, *Z. Anorg. Chem.*, **18**, 1890, p. 126.
([6]) A. MICHEL et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1191.

(*Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique.*)

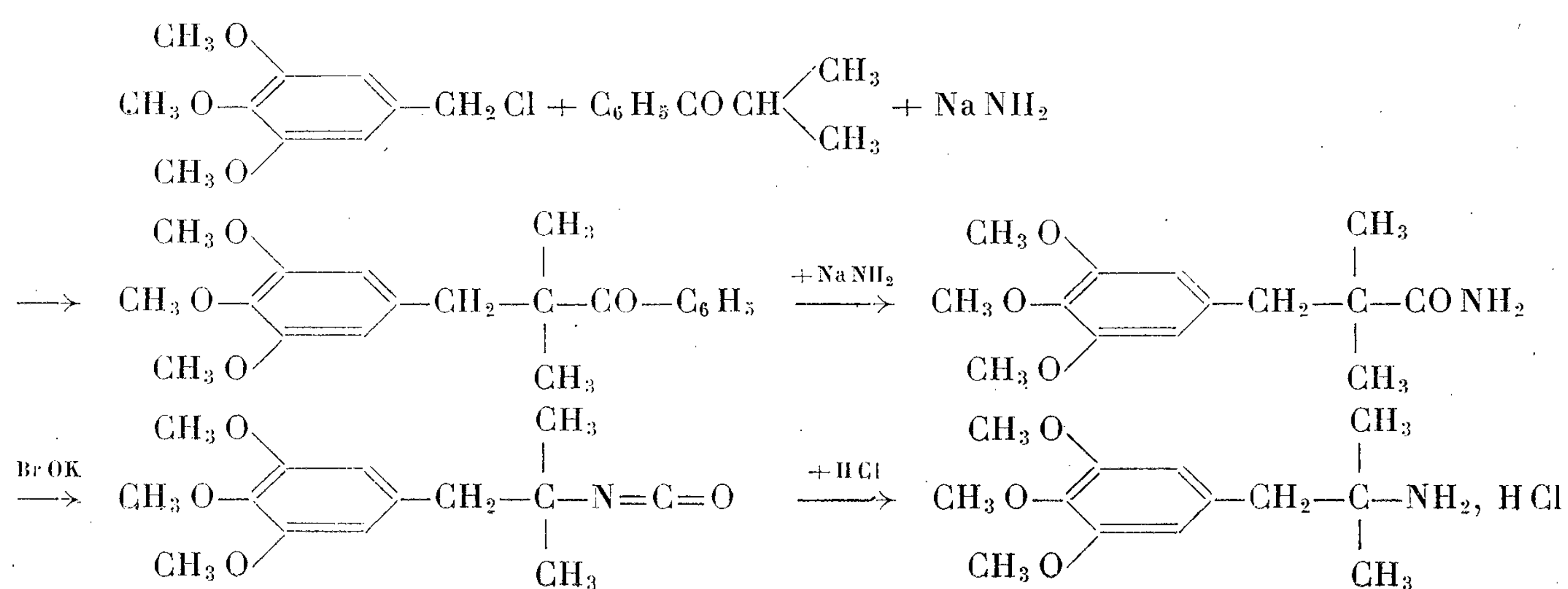
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'α-diméthylmescaline*. Note (*) de MM. **DE GHISLAIN SCHWACHHOFER, JEAN CHOPIN** et **CHARLES MENTZER**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'α-diméthylmescaline a été préparée par dégradation du β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-diméthylpropionamide, obtenu en partant de la β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-diméthylpropiophénone, selon la technique de coupure de Haller à l'amidure de sodium.

A la suite de nos premières publications sur les amines α-disubstituées ([1]), ([2]), ([3]), plusieurs auteurs ont préparé de telles substances en vue de rechercher les relations entre leur structure et leurs propriétés pharmacodynamiques ([4]). En raison du renouveau d'intérêt qu'ont suscité tout récemment les propriétés hallucinogènes de la mescaline, nous avons pensé que le greffage de deux groupements méthyle en α par rapport à la fonction aminée de cette substance devait entraîner des modifications intéressantes dans le comportement pharmacologique de cette molécule. Jusqu'ici, seuls les dérivés

monométhylés ([5]), ([6]), ([7]) et N-diméthylés ([6]) de la mescaline avaient été décrits dans la littérature. Mais les méthodes ayant permis d'accéder à ces divers composés ne pouvant s'appliquer à la préparation de l'α-diméthyl-mescaline, nous avons choisi pour préparer cette dernière substance une voie détournée qui nous avait précédemment donné d'excellents résultats au cours de la synthèse d'autres amines α-disubstituées ([1]), ([2]), ([3]).

Cette voie peut être schématisée de la façon suivante :



Partie expérimentale. — *β-(triméthoxy-3.4.5 phényle) α-diméthylpropiophénone*, $C_{20}H_{24}O_4$. — 3 g de sodium (0,13 mol) sont introduits dans 100 ml d'ammoniac liquide anhydre. Quand la réaction est terminée, l'ammoniac soumis à l'évaporation est remplacé par du benzène anhydre. Ajouter ensuite 18 g (0,122 mol) d'isobutyrophénone $C_6H_5—COCH\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ en solution dans 5 fois son poids de benzène sec, puis après 15 mn, 26,5 g (0,122 mol) de chlorure de triméthoxy-3.4.5 benzyle également en solution benzénique. Cette addition doit s'effectuer goutte à goutte, en agitant sans cesse le mélange. Chauffer ensuite à l'ébullition, au reflux pendant 26 h. Après refroidissement et lavage à l'eau, la solution benzénique est séchée sur SO_4Na_2, le solvant est chassé et le résidu purifié par rectification; $É_{0,5}$ 185°. Rdt : 22 g = 55 %. Le liquide jaune clair se solidifie à la glacière et aboutit, après recristallisation dans l'alcool aqueux, à des aiguilles blanches F 87° (bloc Maquenne).

Calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé %, C 72,90; H 7,41; point de fusion de la dinitro-2.4 phényldrazone : 163°.

β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-diméthylpropionamide $C_{14}H_{21}O_4N$. — La coupure de la cétone précédente s'effectue selon Haller [*voir* ([1])] au moyen d'amidure de sodium dans le toluène bouillant pendant 8 h; F (après recristallisation dans le benzène-éther de pétrole) : 106° Rdt 45 %.

Calculé %, C 62,90; H 7,92; trouvé %, C 63,27; H 7,91.

Chlorhydrate de β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-diméthylethylamine, $C_{13}H_{21}O_3N$, HCl. — La réaction de Hofmann au moyen d'hypobromite de

potassium et l'hydrolyse de l'isocyanate obtenu en partant de l'amide précédent, ont été effectuées selon la technique décrite antérieurement ([2]), ([3]).

Après recristallisation dans l'alcool-éther, le chlorhydrate d'amine fond à 219°. Rdt 40 %.

Calculé %, C 56,62; H 7,98; N 5,08; trouvé %, C 56,68; H 7,98; N 5,05.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

([1]) C. MENTZER, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 581,

([2]) C. MENTZER, BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 9, 1942, p. 813-818 et (5), 10, 1943, p. 141-151.

([3]) C. MENTZER et J. CHOPIN, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 586.

([4]) B. L. ZENITZ, B. MACKS et M. L. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 955.

([5]) P. HEY, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 20, 1947, p. 129-134.

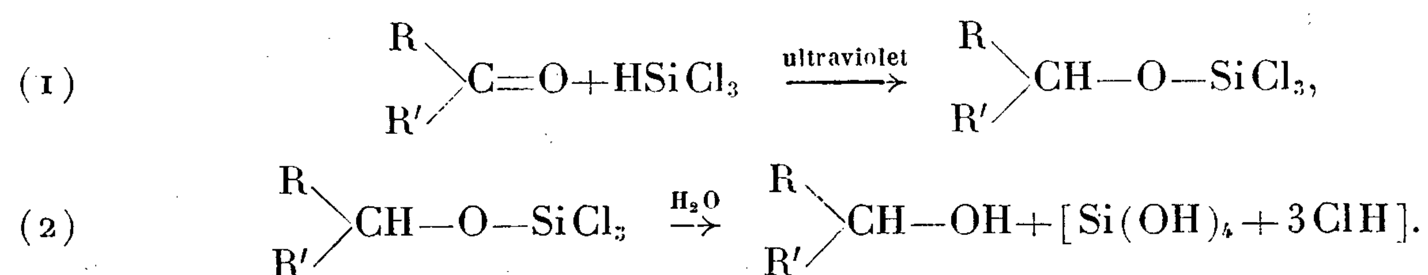
([6]) K. BAUHOLZER, T. W. CAMPBELL et H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1577-1581.

([7]) E. MERCK, *Chem. Zentralblatt*, 2, 1924, p. 1403.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réduction des méthylcyclohexanones ortho, méta et para au moyen du trichlorosilane*. Note (*) de M. **RAYMOND CALAS**, Mlle **MARIE-LOUISE JOSIEN**, MM. **JACQUES VALADE** et **MARCEL VILLANNEAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont fixé le trichlorosilane sur le carbonyle des méthylcyclohexanones ortho, méta et para. L'hydrolyse des alcoxytrichlorosilanes obtenus conduit aux méthylcyclohexanols correspondants. La comparaison des spectres infrarouges de chacun de ces alcools avec les isomères *cis* et *trans* purs et avec des mélanges titrés des deux stéréoisomères a permis d'établir le bilan stérique de ce nouveau procédé de réduction.

A la suite des travaux de MM. Calas et Duffaut ([1]) sur l'addition du trichlorosilane au carbonyle cétonique, on peut considérer cette réaction comme une nouvelle méthode de réduction : en effet par hydrolyse de l'alcoxytrichlorosilane obtenu, on isole l'alcool correspondant à la cétone initiale :



$$(1)\quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O + HSiCl_3 \xrightarrow{\text{ultraviolet}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}O{-}SiCl_3,$$

$$(2)\quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}O{-}SiCl_3 \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}OH + [Si(OH)_4 + 3ClH].$$

Nous avons étudié la fixation du trichlorosilane sur les méthylcyclohexanones ortho, méta et para. Le rendement de cette fixation, catalysée par les radiations ultraviolettes, est voisin de 90 % et conduit aux dérivés suivants :

A partir de l'orthométhylcyclohexanone : méthyl-2 cyclohexyloxytrichloro-

silane $É_{19}$ 96-99°; n_D^{20} 1,4507; d_4^{20} 1,1803; R.M. calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 55,58, trouvé 56,43, Cl % calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 43,0, trouvé 42,3.

A partir de la métaméthylcyclohexaonne : méthyl-3 cyclohexyloxytrichlorosilane $É_{16}$ 85-87°; n_D^{20} 1,4495; d_4^{20} 1,1738; R. M. calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 55,58, trouvé 56,0, Cl % calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 43,0, trouvé 42,57.

A partir de la paraméthylcyclohexanone : méthyl-4 cyclohexyloxytrichlorosilane $É_{25}$ 98-101°; n_D^{20} 1,4502; d_4^{20} 1,1697; R. M. calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 55,58, trouvé 55,72, Cl % calculé pour $C_7H_{13}OCl_3Si$ 43,0, trouvé 42,48.

Nous avons préparé les dérivés triméthylés correspondants par action du bromure de méthylmagnésium en excès.

L'hydrolyse des alcoxytrichlorosilanes précédents au moyen d'eau glacée a permis d'isoler avec un rendement de l'ordre de 80 % les méthylcyclohexanols ortho, méta et para.

Afin d'examiner la structure stérique de ces alcools, nous en avons préparé les dérivés cristallisés. Dans les trois cas, nous avons obtenu un mélange des deux esters stéréoisomères; par exemple, dans le phényluréthanne du méthyl-2 cyclohexanol, à côté de l'ester de l'alcool trans (F 105°), nous avons séparé des cristaux (F 93°) correspondant au phényluréthanne du méthyl-2 cyclohexanol cis. Le fractionnement quantitatif des dérivés cristallisés étant particulièrement difficile, nous avons dosé par spectrographie infrarouge les mélanges obtenus par hydrolyse des alcoxytrichlorosilanes.

A cause de la complexité des spectres des méthylcyclohexanols la méthode de dosage suivante a été adoptée ([2]).

Nous avons préparé les six méthylcyclohexanols à partir des méthylcyclohexanones correspondantes, en choisissant la méthode de réduction donnant le produit le plus riche en stéréoisomère désiré. Chaque alcool brut est fractionné par passage à des dérivés cristallisés.

Des solutions centimolaires dans le sulfure de carbone des isomères cis pur et trans pur, pour chacun des méthylcyclohexanols, ont permis l'obtention de mélanges titrés des deux stéréoisomères, la concentration molaire en cyclanol restant constante.

Les spectres ont été examinés dans la région spectrale comprise entre 850 et 1100 cm^{-1} au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer 12 C » armé d'un prisme de ClNa. Dans cette région apparaissent, en effet, des différences notables dans la position des bandes suivant l'isomère considéré et dans l'intensité d'absorption suivant la proportion des stéréoisomères. Dans ces conditions, la comparaison des spectres des différents mélanges titrés avec le spectre de l'alcool de réduction par le trichlorosilane permet l'identification et le dosage avec une précision de l'ordre de 3 %.

Ayant utilisé un certain nombre de méthodes de réduction en vue de la préparation des isomères stériquement purs, nous avons effectué le même

dosage à leur propos et nous avons pu les comparer entre elles et avec notre nouvelle méthode de réduction.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus :

Cétone.	Agent de réduction.	% d'isomère trans obtenu.
Méthyl-2 cyclohexanone..........	$HSiCl_3$	60
	Platine d'Adams	0
	$AlLiH_4$	70
Méthyl-3 cyclohexanone..........	$HSiCl_3$	30
	Platine d'Adams	46
	Sodium + éthanol absolu	16
Méthyl-4 cyclohexanone..........	$HSiCl_3$	75
	Platine d'Adams	25
	Sodium + éther aqueux	95

Comme on le voit, l'importance stérique considérable du groupe $-SiCl_3$ lors de la fixation sur le carbonyle ne suffit pas à orienter la liaison C — O de façon univoque. Ce n'est pas surprenant car l'atome d'oxygène éloigne fortement le groupe $-SiCl_3$ du reste de la molécule.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) R. Calas et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906.

(2) Une méthode analogue a déjà été utilisée par E. L. Eliel et R. S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5992.

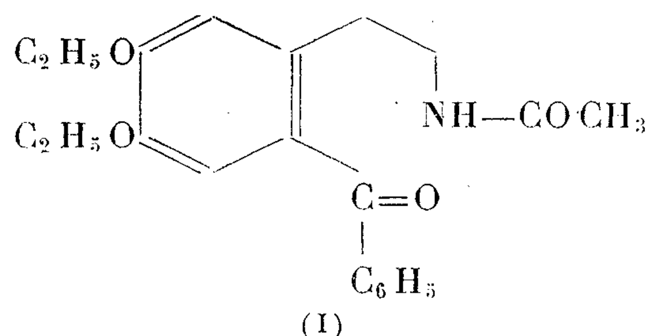
(*Laboratoire de Chimie organique et Centre de Physico-Chimie structurale Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation des dihydro-3.4 isoquinoléines substituées en 1.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

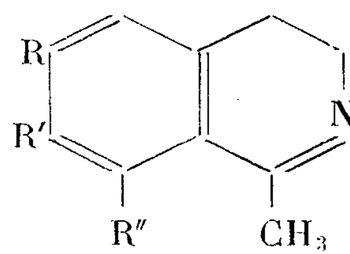
Les dihydroisoquinoléines substituées en 1 s'acylent avec ou sans ouverture de cycle suivant la nature du substituant et le mode opératoire. Les dérivés acylés ouverts réagissent avec l'hydroxylamine de façon variable.

Nous avons précédemment montré (1) que les iodo-éthylates de dihydroisoquinoléines s'ouvraient sous l'influence du chlorure de benzoyle en donnant des amines secondaires benzoylées. Par ailleurs, nous avons obtenu (2) l'acylation d'une partie de la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine dans l'action sur cette base du trioxyméthylène dans l'anhydride acétique (I). Ceci nous a conduit à étudier l'action de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyle sur les dihydroisoquinoléines dans les conditions usuelles d'acylation. Au cours de notre travail, nous avons pris connaissance d'un récent article traitant du même sujet (3). Les auteurs

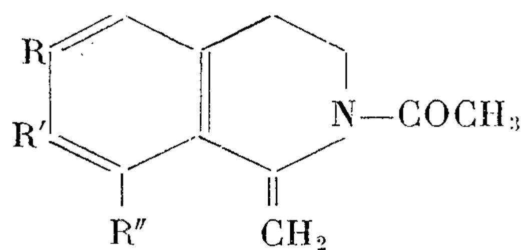
étudient l'acylation des dihydroisoquinoléines de type général (II). Ils obtiennent, en opérant dans la pyridine des N-acyl méthylène-1 tétrahydro isoquinoléines (III) et en présence de soude, des amines primaires benzoylées ouvertes (IV).



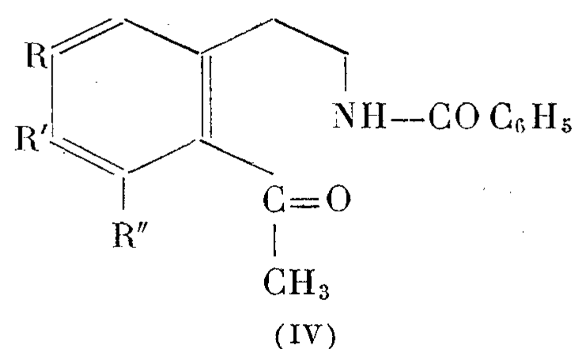
(I)



(II)



(III)

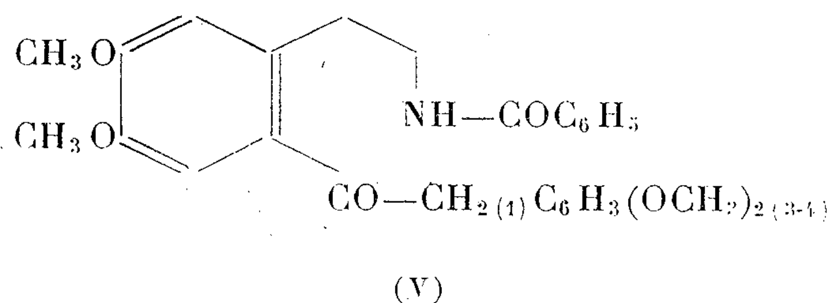


(IV)

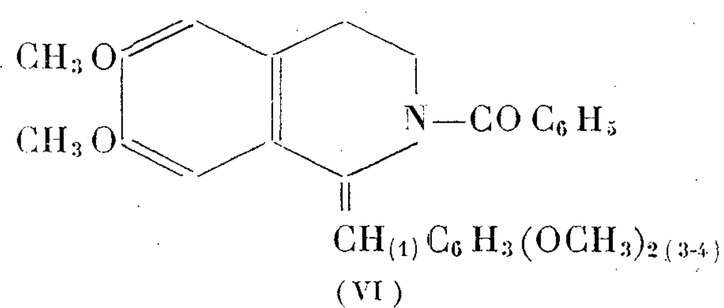
Notre étude nous amène à confirmer ces résultats, tout en les nuançant, lorsqu'on s'adresse à des dihydroisoquinoléines portant en 1 des substituants différents du groupe méthyle. Nous avons, de plus, étudié l'action de l'hydroxylamine sur les corps obtenus.

En présence de soude ou de bicarbonate de sodium, la réaction du chlorure de benzoyle sur les dihydroisoquinoléines est extrêmement générale. Nous avons opéré sur des bases portant en 1 des radicaux variés. Dans tous les cas nous avons observé une ouverture du cycle avec création d'une fonction cétone et d'une fonction amine primaire benzoylée.

Seule la dihydropapavérine a fait partiellement exception à cette règle. En opérant en milieu bicarbonaté et sous courant de CO_2, en raison de la sensibilité de la base à l'oxydation, nous avons obtenu un mélange de dérivé benzoylé ouvert (V) suivant la réaction générale que nous venons de décrire et de (diméthoxy-3'4.' benzylidène)-1 benzoyl-2 diméthoxy-6.7 tétrahydro-isoquinoléine (VI).



(V)



(VI)

La benzoylation des dihydroisoquinoléines dans la pyridine conduit à des résultats très différents.

Les dihydroisoquinoléines portant en 1 un substituant aromatique ne réagissent à peu près pas.

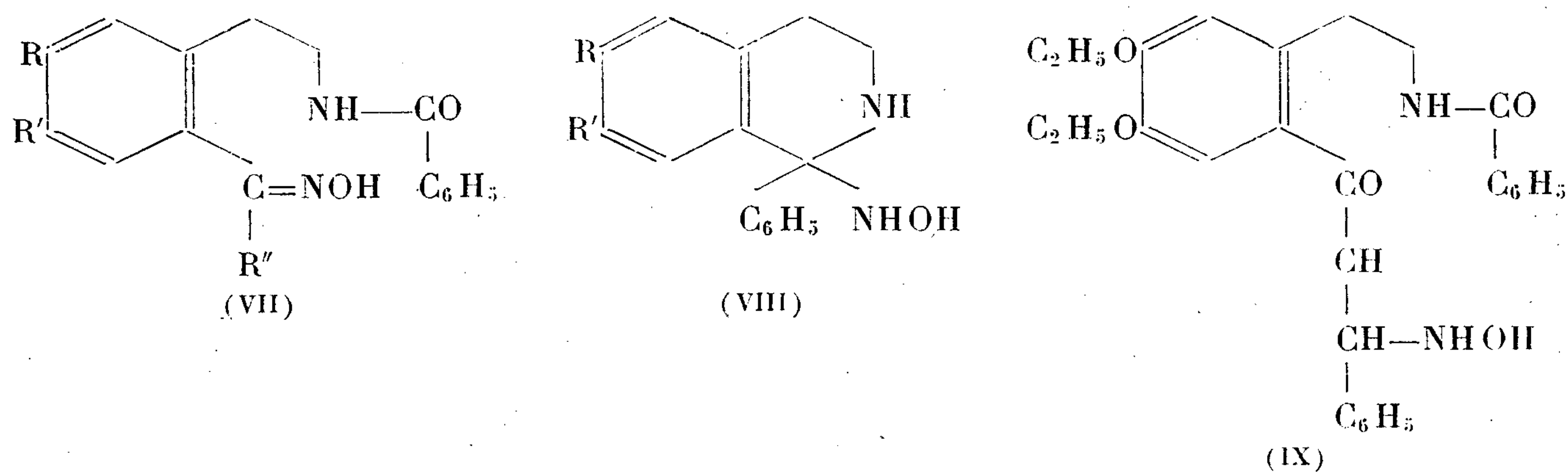
En opérant au bain-marie bouillant, la dihydropapavérine est transformée de façon exclusive et presque quantitative en composé (VI) déjà mentionné.

La styryl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine conduit, comme en présence de soude au dérivé benzoylé ouvert.

Enfin l'anhydride acétique qui, en raison de sa trop rapide destruction ne réagit pas, en présence de soude, sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine, conduit dans la pyridine avec un rendement de 20 % au dérivé acétylé ouvert (I).

De façon générale, le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit, dans la pyridine au bain-marie bouillant, sur les dérivés benzoylés ouverts pour donner l'oxime normalement attendue (VII). Rappelons [1] que l'hydroxylamine agissant dans les mêmes conditions sur le dérivé acétylé (I) provoque l'élimination du groupe acétyle et conduit à la pseudo-oxime de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (VIII).

Le dérivé benzoylé dérivant de la styryl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine a un comportement tout à fait particulier, l'hydroxylamine se fixant, non sur le carbone cétonique, mais sur la double liaison du groupe styryl pour donner une hydroxylamine substituée stable (IX).



Enfin la (diméthoxy-3' 4' benzylidène)-1 benzoyl-2 diméthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (VI) ne réagit pas avec l'hydroxylamine.

Benzoylé de la phényl-1 dihydroisoquinoléine (forme ouverte) : Cristaux incolores, F 107°; $C_{22}H_{19}O_2N$, calculé %, C 80,22; H 5,81; N 4,25; trouvé %, C 80,24; H 5,84; N 4,27.

Benzoylé de la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (forme ouverte) : Cristaux incolores, F 127°; $C_{26}H_{27}O_4N$, calculé %, C 74,79; H 6,52; N 3,35; trouvé %, C 74,46; H 6,51; N 3,54.

Oxime correspondante : Cristaux incolores, F 149°; $C_{26}H_{28}O_4N_2$, calculé %, C 72,20; H 6,53; N 6,48; trouvé %, C 72,18; H 6,52; N 6,59.

Benzoylé de la (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (forme ouverte) : Cristaux incolores, F 133-134°; $C_{28}H_{31}O_6N$, calculé %, N 2,93; trouvé %, N 3,10.

Benzoylé de l'hexyl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (forme ouverte) : Cristaux incolores, F 124°; $C_{26}H_{35}O_4N$, calculé %, C 73,38; H 8,29; N 3,29; trouvé %, C 73,33; H 8,18; N 3,40.

Benzoylé de la dihydropapavéraldine (forme ouverte) : Cristaux jaunes, F 168°; $C_{27}H_{27}O_7N$, calculé %, C 67,91; H 5,70; N 2,93; trouvé %, C 67,80; H 5,67; N 3,00.

Benzoylé de la dihydropapavérine (forme fermée) (VI) : Cristaux jaune pâle, cristallisables en dioxanne, F 222°; $C_{27}H_{27}O_5N$, calculé %, C 72,79; H 6,11; N 3,14; trouvé %, C 72,58; H 6,13; N 3,35.

Forme ouverte (V) : Cristaux incolores très solubles dans l'alcool à 90°, cristallisables dans l'alcool à 45°, F 145-146°; $C_{27}H_{29}O_6N$, calculé %, C 69,95; H 6,31; N 3,02; trouvé %, C 70,19; H 6,06; N 3,07.

Benzoylé de la styryl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (forme ouverte) : Cristaux jaune pâle, F 154°; $C_{28}H_{29}O_4N$, calculé %, C 75,82; H 6,59; N 3,16; trouvé %, C 75,92; H 6,60; N 3,41.

Hydroxylamine correspondante (IX) : Crist. incolores, F 130°; $C_{28}H_{32}O_5N_2$; calculé %, 70,56; H 6,77; N 5,88; trouvé %, C 70,24; H 6,72; N 5,90.

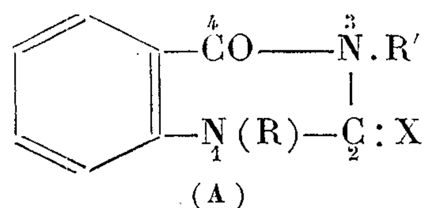
(1) J. GARDENT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1260.
(2) J. GARDENT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 209.
(3) A. BROSSI, J. WÜRSCH et O. SCHNIDER, *Chimia*, 12, 1958, p. 114.

(*Pharmacie, Hôpital Boucicaut, Paris*, 15e.)

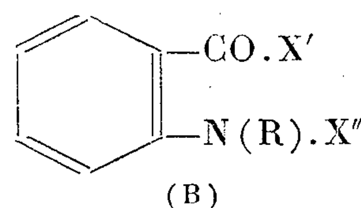
CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet et le visible de quelques dérivés de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline et des composés apparentés à chaîne ouverte.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude de l'absorption dans l'ultraviolet et le visible de quelques dérivés de l'oxo-4 tétrahydroquinazoline et de l'acide anthranilique ainsi que des effets spectraux de la cyclisation de ceux-ci en ceux-là.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur la quinazoline et ses dérivés, j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline et de certains de ses dérivés du type (A) (1) ainsi que l'absorption de quelques dérivés acylés de l'acide anthranilique (B) (1) cyclisables en composés tétrahydroquinazoliniques.

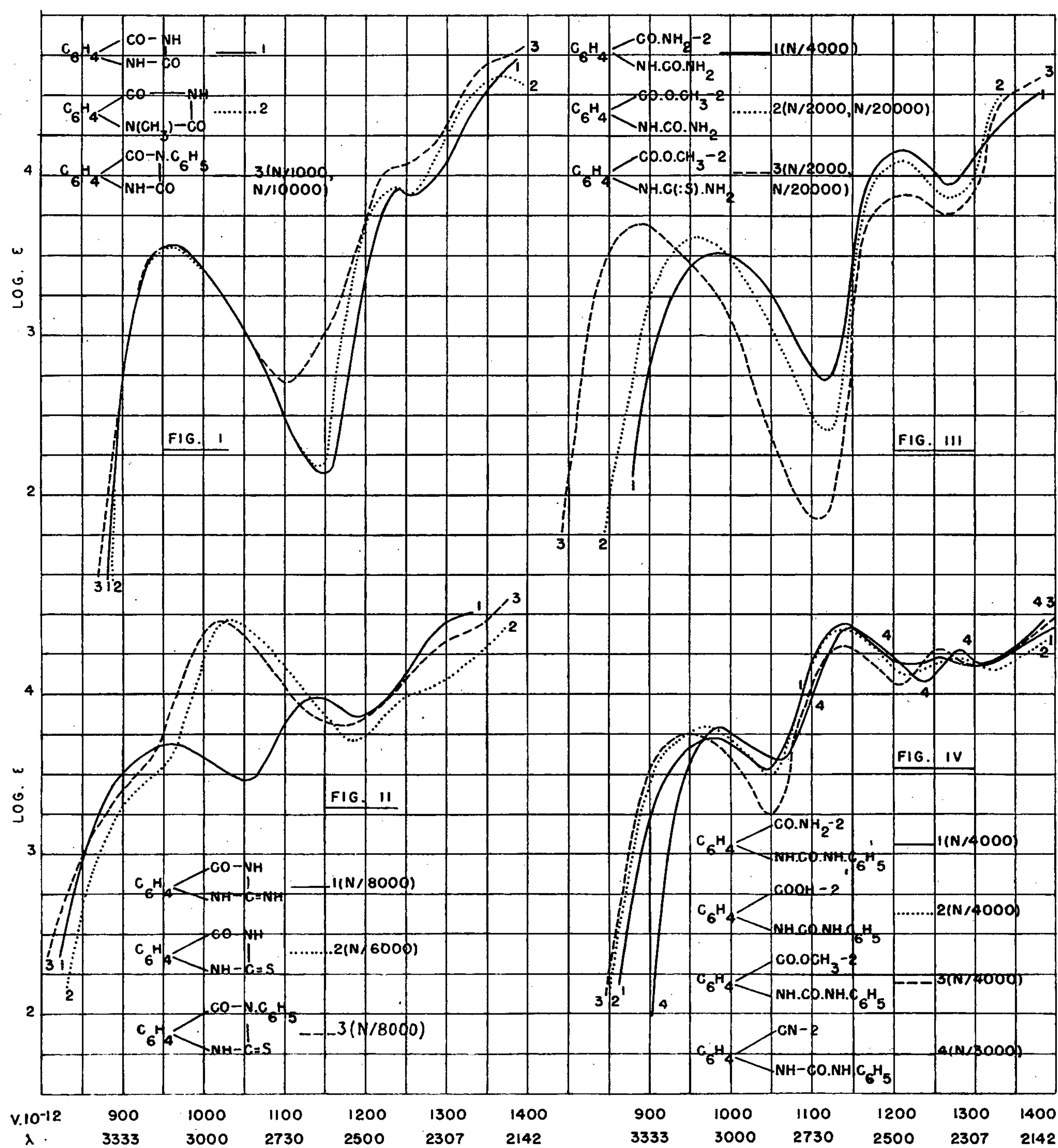


(A)



(B)

(où R, R′ = H, alcoyle, aryle; X = O, NH, S; X′ = OH, OCH_3, NH_2; CO.X′ = CN; X″ = $CO.NH_2$, $CS.NH_2$ et leurs dérivés fonctionnels).



La présente Note contient quelques résultats de ces recherches concernant l'absorption (²) des dérivés suivants de l'*oxo-4 tétrahydroquinazoline* (³) : *oxo*-2- [I, 1 (⁴); F_{inst} (⁵) 263-265°], *méthyl*-1 *oxo*-2- (I, 2; F 288-290°), *phényl*-3 *oxo*-2- (I, 3; F_{inst} 278°), *imino*-2- (II, 1; F 298, 310°), *thio*-2- (II, 2; F 300, 315°) et *phényl*-3 *thio-2-oxo-4 tétrahydroquinazoline* (II, 3; F 293, 307°) ainsi que l'absorption des *carbamides* de : *aminobenzamide* (III, 1; F 195, 218°), *o-aminobenzoate de méthyle* (III, 2; F 320, 350°), de la *thiocarbamide de l'o-aminobenzoate de méthyle* (III, 3; F_{inst} 288°) et des *phényl-*

carbamides de : *o-aminobenzamide* (IV, 1; F 220, 239°), *o-aminobenzoïque* (IV, 2; F 198, 235°), *o-aminobenzoate de méthyle* (IV, 3; F 143-144°) et de l'*o-aminobenzonitrile* (IV, 4; F 177°).

L'examen des courbes d'absorption de ces substances montre que :

1° Les courbes de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline et de ses dérivés N-substitués sont très voisines; les différences entre leurs bandes les plus proches du visible A sont beaucoup plus faibles que celles entre leurs bandes suivantes B et C, en accord avec ce qu'on observe pour les effets spectraux des N-alcoylation et N-phénylation des composés hétérocycliques spectralement analogues (*fig.* 1);

2° Le remplacement dans la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline et ses dérivés du CO en position 2 par le NH s'accompagne surtout d'un déplacement important de la bande B vers le visible, sans modification sensible dans la position de la bande A. Mais, le remplacement du même groupement CO par le CS se traduit, dans les conditions expérimentales utilisées, par une forte augmentation de l'absorption de la bande B (déplacement vers le visible et augmentation de son intensité), sans changement important de la bande A qui est partiellement masquée par la bande B (*fig.* 2).

Bref, la forme de la courbe de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline ne se modifie pas par les substitutions précédentes, le remplacement du CO par le CS excepté. Il est à noter que, lorsque l'effet spectral du passage des composés oxygénés et iminés aux composés isologues soufrés est fort, il doit être attribué, dans certains cas, à la formation, dans les conditions expérimentales utilisées, des complexes métalliques [6];

3° La forme des courbes et la position des bandes B des dérivés carbamidés et thiocarbamidés de l'acide anthranilique et de ses dérivés étudiés (amide, ester, nitril, etc.) sont sensiblement identiques à celles observées respectivement pour les dérivés N-acétylés et N-thioacétylés de ces mêmes composés; les différences que présentent leurs bandes A sont en accord avec les effets spectraux des mêmes acylations effectuées sur les arylamines en général (*fig.* 3);

4° Les dérivés N-phénylcarbamylés de tous les dérivés fonctionnels étudiés de l'acide anthranilique présentent des absorptions assez voisines, mais différentes de celle de la *s*-diphénylurée; le passage de celle-ci à ceux-là se traduit, surtout, par l'apparition des bandes A (ν. max. $10^{-12} \sim 945$-985), en accord avec ce qu'on constate pour l'introduction du COOH et du NH_2 (et de leurs dérivés) en position ortho respectivement de la diphénylamine [7] et des benzoylhydrazones [8];

5° Le passage des dérivés acylés de l'acide anthranilique et de ses dérivés fonctionnels aux oxo-4 tétrahydroquinazolines correspondantes modifie beaucoup plus la bande C que la bande A, celle-ci n'étant que très peu

changée, sauf dans le cas de dérivés soufrés; la bande B est, dans certains cas, partiellement masquée par la bande C, celle-ci étant déplacée vers le visible plus fortement que celle-là.

Je poursuis ces recherches sur les quinazolines et sur des composés analogues.

(1) Je me suis limité aux représentations classiques de ces substances en laissant de côté leurs formes tautomères (en hydroxy, etc.) qui peuvent, dans certaines conditions, être en équilibre avec les formes indiquées ici.

(2) Les mesures spectrales de ces substances ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 %.

(3) La préparation de ces composés par cyclisation, dans différentes conditions, des dérivés correspondants de l'acide anthranilique sera exposée dans un Mémoire ultérieur. Ces composés cristallisés dans l'alcool sont incolores. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en parfait accord avec leur formule élémentaire.

(4) Les chiffres romains et arabes des parenthèses indiquent respectivement le numéro des figures et des courbes.

(5) Les nombres après le F indiquent, sauf mention explicite du contraire : le premier le point de fusion lente et le deuxième, s'il existe, le point de fusion instantanée sur le bloc Maquenne.

(6) Ainsi, par exemple, la courbe attribuée à la dithizone (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 529), très différente, du point de vue de forme et de position, de celles des composés isologues (oxygéné et azoté), doit être attribuée à un complexe métallique formé dans les conditions expérimentales utilisées (traces de métaux du solvant, etc.). Cette question de l'absorption des complexes métalliques fera l'objet des Mémoires ultérieurs.

(7) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 104.

(8) *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1244.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés du trans-bicyclo-*(3.3.0) *octane.*

Note de MM. **Robert Granger**, **Pierre F. G. Nau** et Mme **Josette Nau**, présentée par M. Marcel Delépine.

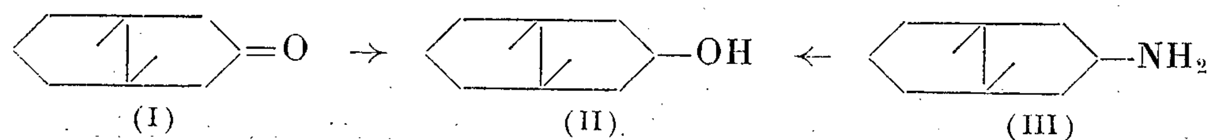
L'alcool, l'acide, l'amine dérivant du trans-bicyclo-(3.3.0) octane, en position 3, ainsi que des composés voisins sont décrits; des relations structurales unissent ces dérivés entre eux.

Tandis que le groupe du cis-bicyclo-(3.3.0) octane a bénéficié de recherches stéréochimiques récentes, celui du trans-bicyclo-(3.3.0) octane, d'un abord plus difficile, compte peu de représentants. En dehors de quelques dérivés méthylés angulaires, seuls, le trans-bicyclo-(3.3.0) octane et la trans-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 étaient signalés (1) lorsque, dans le but d'atteindre la trans-perhydrindanone-5, nous avons fait connaître un nitrile-alcool et un amino-alcool (2).

La présente Note rapporte l'obtention de l'alcool, l'acide et l'amine en

position 3; elle met aussi en relief les différences observées au cours des réactions, entre les deux séries bicyclo-(3.3.o) octaniques cis et trans.

1. *Trans-bicyclo*-(3.3.o) *octanol*-3 (II). — Cet alcool (F 30°, phényluréthanne F 113°) est facilement préparé par hydrogénation de la trans-bicyclo-(3.3.o) octanone-3 (I) à l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium (Rdt 87 %).

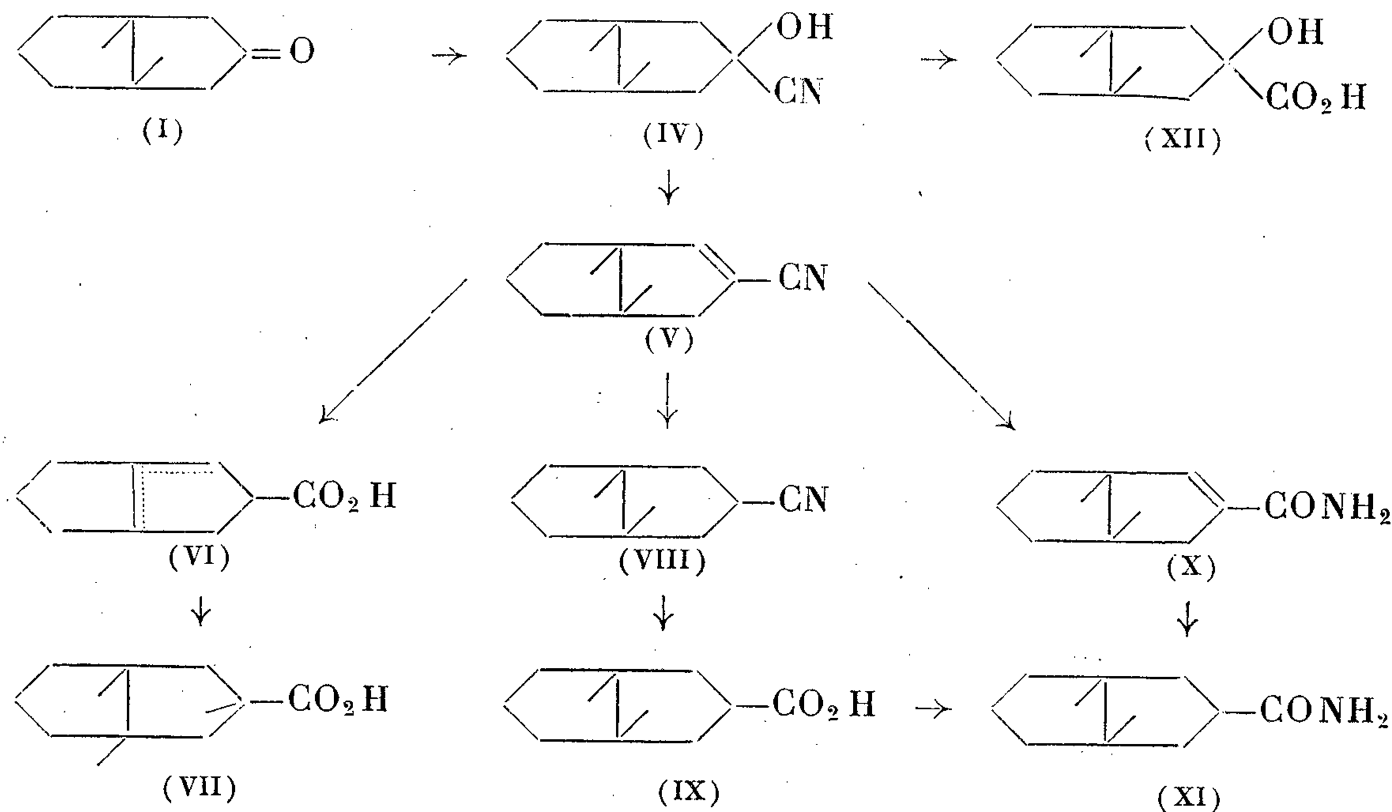


Il est aussi obtenu par désamination nitreuse (Rdt 44 %) de la trans-bicyclo-(3.3.o) octylamine-3 (III) décrite plus loin. Dans cette réaction, il ne se forme que des traces de bicyclo-(3.3.o) octène, alors que les cis-bicyclo-(3.3.o) octylamines-3, comme la cyclopentylamine, donnent lieu à une quantité importante d'hydrocarbure insaturé [3].

2. *Acide trans-bicyclo*-(3.3.o) *octane carboxylique*-3 (IX). — Le bromo-3 trans-bicyclo-(3.3.o) octane : $É_{13}$ 86°, d_{25}^{25} 1,2369; n_D^{21} 1,5028, résultant de l'action du tribromure de phosphore sur l'alcool (II), ne donne pas de magnésien, contrairement au bromo-3 cis-bicyclo-(3.3.o) octane [4].

Nous avons alors fait appel à un procédé analogue à celui que nous avions appliqué en série cis-bicyclo-(3.3.o) octanique [4], [5] :

Le cyano-3 trans-bicyclo-(3.3.o) octanol-3 (IV) F 18-22°, $É_1$ 120°, issu de l'union de l'acide cyanhydrique et de la trans-bicyclo-(3.3.o) octanone-3 (I) (Rdt 89 %) est déshydraté par le mélange chlorure de thionyle-pyridine en cyano-3 trans-bicyclo-(3.3.o) octène-2 (V) : $É_{13}$ 114°, n_D^{20} 1,4992, d_{20}^{20} 0,9976 (Rdt 91 %).



Chauffé en présence de potasse, celui-ci régénère partiellement (32 %) la cétone (I) par un processus inverse de celui qui l'avait engendré. Simul-

tanément, apparaît un acide éthylénique (VI) : F 75°, $É_1$ 150°, amide F 100° (Rdt 13 %), qui n'est pas l'acide trans-bicyclo-(3.3.0) octène-2 carboxylique-3 attendu, mais un isomère, car celui-ci, par hydrogénation au platine d'Adams, donne l'acide cis-bicyclo-(3.3.0) octanecarboxylique-3 cis (VII) caractérisé par son amide F 153° (4). Cet amide résulte aussi de l'hydrogénation de l'amide éthylénique F 100°.

Le retour à la cétone et la migration de la liaison éthylénique n'avaient pas été constatés en série cis (4).

L'acide trans-bicyclo-(3.3.0) octanecarboxylique-3 peut néanmoins être atteint en partant du cyano-3 trans-bicyclo-(3.3.0) octène-2 (V).

a. En présence de platine d'Adams, le nitrile éthylénique (V) fixe une quantité équimoléculaire d'hydrogène en donnant à la fois le cyano-3 trans-bicyclo-(3.3.0) octane (VIII) et l'aminométhyl-3 trans-bicyclo-(3.3.0) octane, tandis qu'une partie du nitrile éthylénique subsiste dans le mélange. L'hydratation alcaline du nitrile (VIII) engendre alors l'acide trans-bicyclo-(3.3.0) octanecarboxylique-3 (IX) : F 43-45°, amide F 185° (XI), anilide F 133°.

b. De même, le nitrile éthylénique (V), traité par l'eau oxygénée en milieu alcalin, conduit au trans-bicyclo-(3.3.0) octène-2 carbonamide-3 F 150° (X) qui est ensuite hydrogéné au platine en trans-bicyclo-(3.3.0) octanecarbonamide F 185° (XI).

Mentionnons enfin l'obtention de l'acide trans-bicyclo-(3.3.0) octanol-3 carboxylique-3 (XII) F 125° par hydrolyse chlorhydrique du cyano-3 trans-bicyclo-(3.3.0) octanol-3 (IV) (Rdt 90 %).

3. *Amino*-3 *trans-bicyclo*-(3.3.0) *octane* (III). — Cette amine ($É_{25}$ 90°, dérivé benzoylé F 133°) a été obtenue, soit par hydrogénation de la trans-bicyclo-(3.3.0) octanone-oxime-3 F 163° par le sodium et l'alcool (Rdt 31 %) ou par l'hydrure de lithium et d'aluminium (Rdt 22 %), soit encore par dégradation de Schmidt de l'acide trans-bicyclo-(3.3.0) octanecarboxylique-3 (IX) (Rdt 90 %).

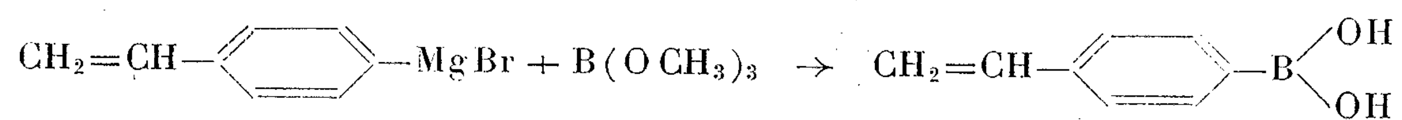
(1) R. P. Linstead et E. M. Meade, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 935; J. M. Barrett et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 436, 1069.
(2) R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.
(3) R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 479.
(4) R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3467.
(5) R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2315.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide paravinylphénylborique.* Note (*) de M. **Joë Cazes**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La décomposition du composé organomagnésien du parabromostyrène par le borate de méthyle selon la méthode de Johnson permet d'obtenir l'acide paravinylphénylborique, composé organoborique non saturé très stable et susceptible de se polymériser.

Il existe peu de dérivés organoboriques insaturés connus de façon précise. Leur préparation qui fait en général appel aux composés organomagnésiens ne se fait qu'avec des rendements médiocres, mais surtout les produits obtenus sont souvent instables. Parmi les différents types de composés organoboriques connus, les acides, et en particulier les acides arylboriques sont les plus stables, les moins sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant d'obtenir l'acide paravinylphénylborique. Nous avons suivi pour cette préparation la méthode de Johnson (1). Le dérivé organomagnésien du parabromostyrène est décomposé à une température de — 80° C par une quantité équimoléculaire de borate de méthyle. Cette synthèse a été possible en utilisant le magnésien du parabromostyrène en solution dans le tétrahydrofuranne :



On obtient après hydrolyse et distillation du solvant l'acide paravinylphénylborique avec un rendement de 75 %. L'acide obtenu recristallisé dans le toluène fond vers 205-210° C, la phase liquide se polymérise instantanément en donnant une masse solide transparente très cassante. Nous avons ultérieurement préparé l'ester de la diéthanolamine : ce corps donne avec tous les acides arylboriques des esters cristallisés à point de fusion caractéristique (2). Nous avons obtenu avec l'acide paravinylphénylborique un ester, cristallisé en fines aiguilles blanches, qui fond à 248° C en se polymérisant également.

Mode opératoire. — La préparation du parabromostyrène et du dérivé organomagnésien correspondant a été effectuée selon la méthode décrite dans une précédente Note; nous sommes partis de 32 g de parabromostyrène en solution dans 200 ml de tétrahydrofuranne et de 4,2 g de magnésium. Le réactif de Grignard est cristallisé à la température ambiante; il n'est pas possible de l'additionner sous cette forme au borate de méthyle, ainsi que le recommandent certains auteurs. Nous avons opéré en sens inverse, tout en maintenant le ballon contenant le composé organomagnésien dans le mélange réfrigérant acétone-glace carbonique. La quantité équimoléculaire de borate de méthyle (20 g) en solution dans

l'éther éthylique est ajoutée lentement de façon que la température ne remonte pas au-dessus de — 70° C. Après la fin de l'addition, on laisse la température remonter lentement à 0° C; la masse blanche formée à la surface est dispersée dans l'éther éthylique. L'hydrolyse et l'extraction ne présentent pas de difficultés particulières; après distillation des solvants : tétrahydrofuranne et éther, sous une légère dépression, 20 g de produit brut sont obtenus. La recristallisation dans le toluène chaud (50° C) donne 17 g d'acide sous forme de paillettes blanches nacrées fondant à 205-210° C. L'acide est très soluble dans l'alcool éthylique, l'éther éthylique; il est peu soluble dans l'eau à froid, le benzène et le chloroforme. Le spectre d'absorption dans l'infrarouge de ce produit présente les bandes caractéristiques :

de la fonction acide borique : —OH, 2,94 μ; —B—O, 7,45 μ; —C—B, 9,18 μ;

de la double liaison vinylique : —C=C—, 6,12 μ; —CH=CH_2, 10,10 μ et 11,02 μ;

des dérivés disubstitués en para : 11,95 μ.

L'indice d'acide de ces cristaux en présence de mannitol est de 377-382 (théorique, 378). Comme tous les acides organoboriques, ces cristaux réduisent le nitrate d'argent ammoniacal; d'autre part, ils décolorent l'eau de brome, ce qui confirme la présence d'une double liaison. La mesure de l'indice d'iode selon la méthode de Wijs ne donne cependant que des résultats trop faibles : trouvé, 156; théorique, 171, ce qui a déjà été observé pour d'autres dérivés du styrène. L'ester de la diéthanolamine est préparé par distillation azéotropique du mélange des solutions d'acide para-vinylphénylborique dans le toluène et de la diéthanolamine dans l'alcool éthylique. Après élimination des azéotropes ternaire et binaire, l'ester insoluble dans le toluène précipite sous forme d'aiguilles blanches qui fondent à 248° C. La neutralisation de l'ester par l'acide chlorhydrique 0,1 N donne pour ce corps un poids équivalent de 228-234 (calculé, 217).

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) Snyder, Kuck et Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 105.

(2) Letsinger et Skoog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2491.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Bellevue, Seine-et-Oise.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Abaques donnant les caractéristiques principales des monochromateurs à lames cristallines courbées pour rayons* X. Note (*) de M. **Pierre Nithollon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les caractéristiques principales d'un monochromateur à lames cristallines courbées pour rayons X, c'est-à-dire, la distance SC de la source S au centre C

de la lame, et la distance CF de ce centre à la droite de focalisation F (*fig.* 1) sont données par les formules [1]

(1) $$SC = R \sin(\theta - \sigma),$$

(2) $$CF = R \sin(\theta + \sigma);$$

θ étant l'angle de Bragg;
σ l'angle de la face des lames avec les plans réticulaires réflecteurs;
R le rayon de courbure des plans réticulaires.

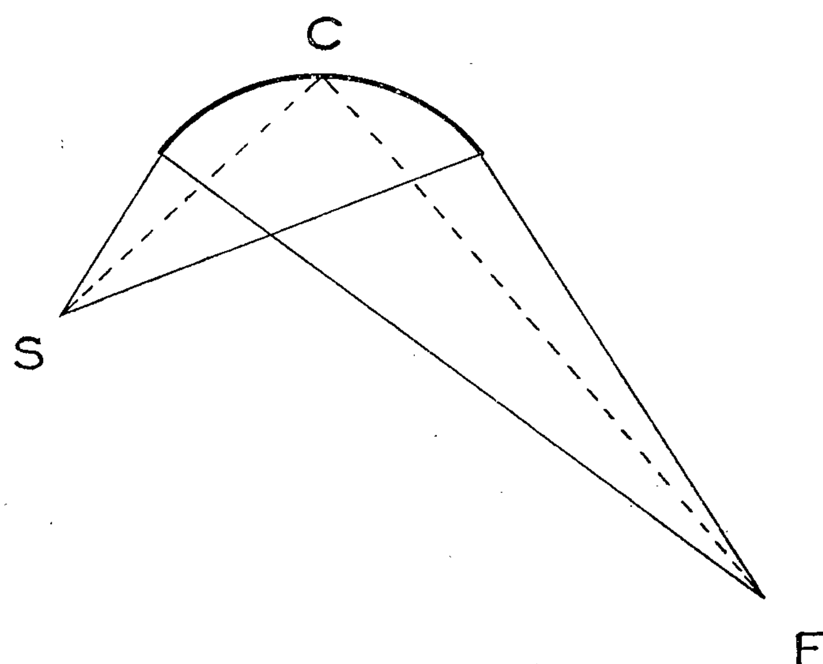


Fig. 1.

Bien que la mise en nombres de ces formules soit assez peu laborieuse, l'usage qui s'est considérablement généralisé ces derniers temps de monochromateurs permettant des temps de pose très courts avec des cristaux variés, dont certains tels que l'aluminium sont très prometteurs [2] justifiait la réalisation d'abaques pour l'obtention rapide de ces caractéristiques.

Les formules (1) et (2) sont similaires. Pour leur traduction en nomogramme, tout ce qui sera dit pour l'équation (1) vaudra pour l'équation (2), il suffira de substituer $+\sigma$ à $-\sigma$.

Considérons donc l'équation (1) :

$$SC = R \sin(\theta - \sigma).$$

Prenons les logarithmes des deux membres

(3) $$\log SC = \log R + \log \sin(\theta - \sigma),$$

équation à quatre variables des la forme

$$f_1 + f_{24} = f_3$$

(f_i, fonctions des variables z_i) manifestement représentable par simple alignement, au moyen de trois échelles rectilignes parallèles, dont l'une d'elles est une échelle binaire : chaque point du support étant défini comme point condensé au moyen d'un faisceau condensé.

Si l'on pose

(4) $$u = \mu_1 \log R,$$

(5) $$v = \mu_2 \log \sin(\theta - \sigma)$$

l'échelle de SC parallèle aux axes Au, Bv (*fig.* 2) et divisant l'intervalle dans le rapport μ_1/μ_2 est donnée par

$$w = \mu_3 \log \mathrm{SC} \qquad \text{avec} \quad \mu_3 = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}.$$

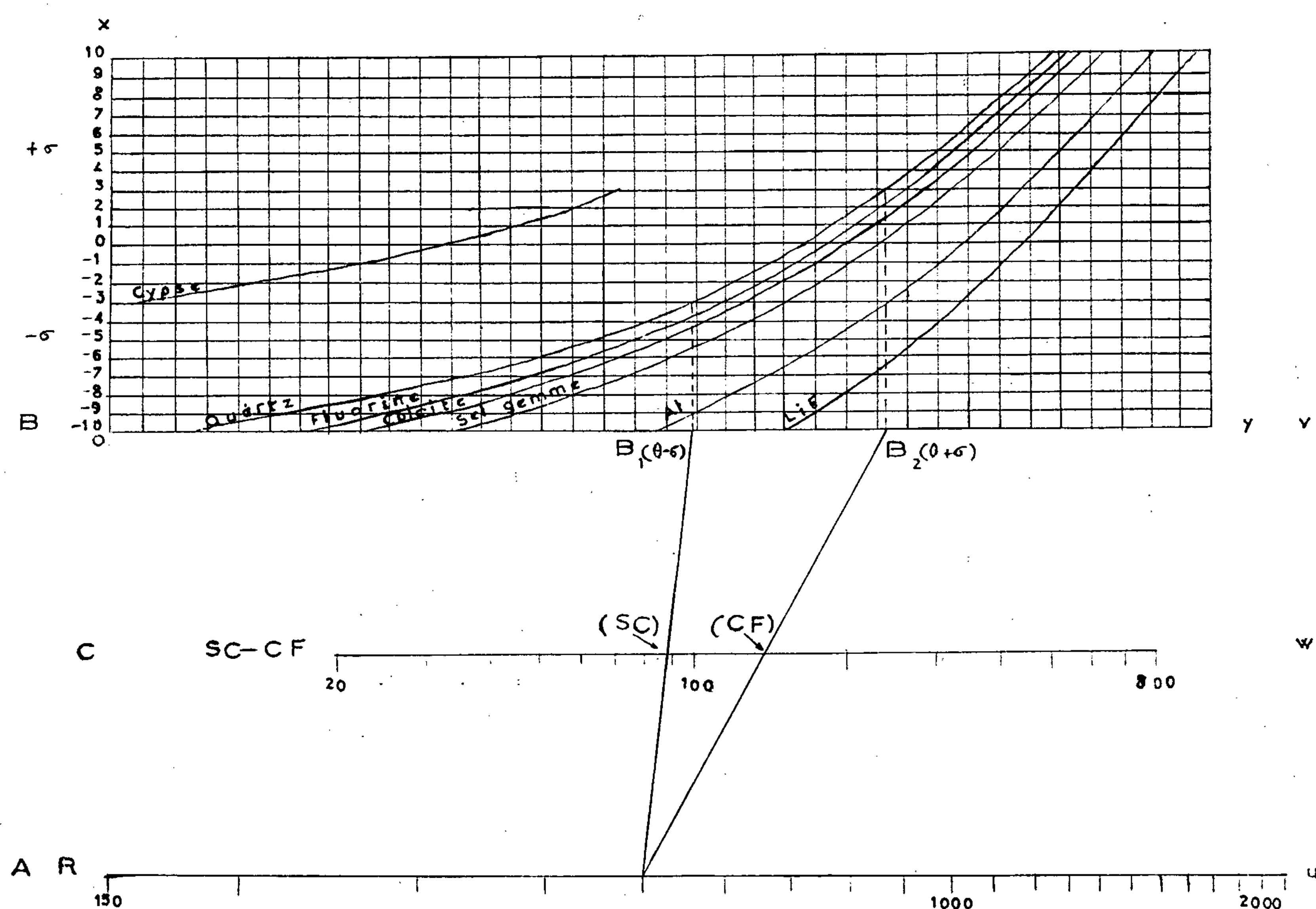


Fig. 2.

L'axe Bv sera le support des points condensés correspondant à la fonction de θ et σ (5), et l'échelle binaire rapportée à deux axes cartésiens, dont l'un Oy se confond avec l'axe Bv, l'axe Ox lui étant perpendiculaire.

L'alignement joignant sur le nomogramme la valeur de R au point condensé B(θ, σ) donnera sur l'échelle médiane la valeur de SC ou CF suivant que l'on prendra $\sigma < 0$ ou $\sigma > 0$.

Chaque abaque a été construit pour une longueur d'onde déterminée et pour diverses lames de cristaux élastiques ou plastiques courants : gypse, quartz, calcite; sel gemme, fluorine, fluorure de lithium, aluminium.

Les calculs ont été faits avec les rayonnements Kα_1 du Mo, Cu, Ni, Co, Fe, Mn et Cr.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) A. Guinier, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 31.

(2) Y. Cauchois, T. J. Tiedema et W. G. Burgers, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 372; G. Hägg et N. Karlsson, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 728.

GÉOLOGIE. — *Un cas d'épigénie de fossiles par la chlorite.*

Note de Mme **Françoise Debrenne**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une dizaine d'*Archæocyatha* appartenant aux collections du Service Géologique du Maroc à Rabat (1) provenant du col de Tizi Oumeslema, au pied du djebel Igdad (15 km environ au Nord-Ouest du Tizi n'Test) et signalés comme « silicifiés », ont pu être extraits de la matrice calcaire par attaque à l'acide chlorhydrique dilué à environ 10 %.

Opération longue et délicate, car l'attaque donne naissance à un dépôt de Cl_2Ca qu'il fallait éliminer pour que la réaction puisse se poursuivre. Les fossiles dégagés, très fragiles, bien que de couleur rouille en surface, apparaissent d'un beau vert.

Des analyses, faites par M. A. Rivière et Mlle S. Caillère, ont donné les résultats ci-après :

a. Il ne s'agit pas, en fait, d'une « silicification ». Une première observation au microscope polarisant montre, en effet, que le minéral qui épigénise les *Archæocyatha* doit être rangé dans le groupe des chlorites. Il présente les caractères optiques suivants : extinction droite, allongement négatif, pléochroïsme vert-jaune-incolore, réfringence supérieure au baume ($\#$ 1,60), biréfringence 0,01, angle des axes faibles, biaxe positif.

b. L'analyse chimique donne la composition ci-dessous :

SiO_2	48,20 %	Na_2O	1,10 %
Al_2O_3	18,90	K_2O	1,20
Fe_2O_3	5,70	TiO_2	0,40
FeO	4,40	Pb_2O_5	0,10
MnO	0,11	H_2O (100°)	0,15
MgO	13,50	H_2O combinée	6,65
CaO	0,13		

Le pourcentage élevé des alcalis caractérise l'illite, l'excès en silice est attribuable au quartz.

c. D'ailleurs l'analyse spectrale, par le procédé Debye-Scherrer, montre les raies suivantes :

14,20 Å, 7,08 Å, 4,72 Å	Intenses et fines, correspondant à de la chlorite abondante et bien cristallisée
10 Å	Illite
13,30 Å, 4,25 Å	Quartz peu abondant

d. Enfin les paliers à 500° (illite), 550° (quartz), 600 et 700° (chlorite) obtenus à l'analyse thermique confirment en les précisant les résultats des rayons X. Elle montre la présence simultanée, dans le produit de l'épigénie des *Archæocyatha*, de l'illite, de la chlorite et de la silice. Ce dernier constituant représente une faible proportion de l'ensemble. L'épigénie réside donc, contrairement à la première apparence, non en une silicification, mais essentiellement en une transformation en chlorite-illite.

Les épigénies en chlorite sont assez rares. L. Cayeux décrit des débris de fossiles envahis par de la chlorite dans le Lias lorrain; G. Lucas (²) signale, dans le Lias et le Dogger des confins algéro-marocains, le remplissage de cavités de fossiles, principalement des « vides des réseaux d'Échinodermes, par de l'oxyde de fer, de la chlorite, de la pyrite même ». Dans ces deux cas, la chlorite enrobe les fossiles ou comble leurs cavités. Seuls, à ma connaissance, certains spicules d'éponges du Carbonifère algérien (G. Lucas) et de nombreux *Archæocyatha* du Cambrien marocain (en provenance des collections P. Hupé, L. Neltner, H. G. Termier) sont entièrement remplacés. Ces derniers organismes semblent avoir joué le rôle de pôle d'attraction pour la phyllite, peu abondante au sein de la gangue calcaire et concentrée en paillettes dans leur squelette. L'épigénisation s'est faite à partir de la zone externe, ainsi qu'en témoignent certains échantillons, dont seule la muraille externe et la partie externe de l'intervallum sont chloritisées, alors que le cœur est calcitique. Dans les épigénisations partielles ou totales les cristaux ont tendance à se placer orthogonalement aux surfaces des éléments squelettiques.

Dans le cas que nous venons de décrire, il est d'ailleurs possible que l'épigénie se soit faite en deux stades, par l'intermédiaire de la glauconie, si fréquemment observée dans les sédiments cambriens de la région. La glauconie, par perte de potasse et fixation de magnésie (provenant des calcaires dolomitiques) se serait ensuite transformée en chlorite.

Quoi qu'il en soit, ce mode de fossilisation a conservé les structures les plus fines avec fidélité et a permis d'obtenir les fossiles entiers donnant de précieuses indications sur leur forme, habituellement reconstituée à partir de coupes sériées. Ce fait remarquable, et la rareté du phénomène, méritaient d'être signalés.

(¹) Communiqués par MM. J. Marçais et G. Choubert.

(²) G. Lucas, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2ᵉ série, 1, nº 16, 1942.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la variation saisonnière de la circulation atmosphérique entre le sol et l'altitude de* 30 km, *à Trappes, près de Paris, entre le* 1er *octobre* 1957 *et le* 1er *octobre* 1958. Note (*) de M. **Georges Barbé**, présentée par M. André Danjon.

Entre le 1er octobre 1957 et le 1er octobre 1958 les résultats de sondages quasi quotidiens, à haute altitude, ont permis de mettre en évidence une variation saisonnière, à la fois dans la force et dans la direction du vent, de la circulation atmosphérique dans la haute stratosphère.

Entre le 1er octobre 1957 et le 1er octobre 1958, 573 sondages — dont la précision dépasse, généralement, 6 km/h pour la vitesse et 10° pour la direction [1] — ont été exécutés à l'aide d'un radar à poursuite automatique, à Trappes, près de Paris, sauf en ce qui concerne le mois de juillet où ces mesures ont eu lieu au col des Aravis en bordure ouest du massif du Mont-Blanc.

Sur ce nombre, 222 sondages, à raison d'un sondage au plus par jour, ont été retenus comme base de l'étude statistique suivante qui porte sur les 304 jours de l'année, les mois de mai et septembre étant exclus.

— 181 d'entre eux atteignent l'altitude de 25 km, 146 celle de 28 km et 108 atteignent ou dépassent celle de 30 km.

Caractères saisonniers de la circulation dans la haute stratosphère en 1957-1958. — 1° *Quatre « saisons » sont mises en évidence comprenant respectivement les mois suivants :*

l'automne	: octobre-novembre-décembre	(tableau I);
l'hiver	: janvier-février	(tableau II);
le printemps	: mars-avril	(tableau III);
l'été	: juin-juillet-août	(tableau IV).

Au cours des mois de mai et septembre, mois de transition, la direction du vent de la haute stratosphère — au-dessus de 20 km environ — se renverse, respectivement d'Ouest en Est et d'Est en Ouest.

2° *Direction du vent. — En automne, au printemps et en été la circulation stratosphérique au-dessus de* 20 km *a un caractère « zonal »* : qui se marque de plus en plus, à mesure que l'altitude croît; c'est ainsi qu'entre 28 et 30 km le pourcentage des vents d'Ouest (d'entre 248 et 292°), à l'exclusion des vents variables faibles — dont la vitesse est inférieure à 5 m/s — est de 70 % à plus de 90 % en automne, de près de 70 % au printemps, le pourcentage correspondant pour les vents d'Est (d'entre 68 et 112°), en été, étant voisin de 80 %.

Au contraire, l'hiver se marque par un étalement plus large des directions et par un pourcentage de vents d'Ouest compris entre 35 et 60 %.

Entre 24 et 26 km d'altitude, les pourcentages ci-dessus deviennent respectivement : 50 à 60 % pour l'automne, 50 à 60 % pour le printemps, 60 à 80 % pour l'été et 35 à 45 % pour l'hiver.

3° *Vitesse du vent.* — Les traits caractéristiques de la répartition saisonnière de la vitesse du vent sont les suivants :

a. Existence entre 17-18 et 24-25 km d'un minimum nettement marqué

OCTOBRE - NOVEMBRE - DECEMBRE 1957

Altitude	Variable	203-247 SW	248-292 W	293-337 NW	338-022 N	023-067 NE	068-112 E	113-159 SE	160-202 S	0-5m/s	6-10m/s	11-15m/s	16-20m/s	21-25m/s	26-30m/s	31-35m/s	36-40m/s	41-45m/s	46-50m/s	51-55m/s	56-60m/s	61-65m/s	Total
			3											1				1			1		3
34			5									1			1			1		2			5
		1	5									2			1			1		1		1	6
33			6									2			1		1		1		1		6
			8								2		1	1	1			1	1	1			8
32			7	3							2	1		2	2			1	2				10
			10	1							1	2	1	4	1		1	2					12
31			19	1							2	2	5	3	4		3	2					21
		2	18	2							1	2	5	7	1	4	1	1					22
30			25	1							1	4	4	7	1	5	2	1	1				26
			24	2							3	3	6	4	5	1	3	1					26
29			22	4							4	3	8	1	3	3	2	1		1			26
		2	23	4	1						3	6	9	3	1	3	1	2	2				30
28		2	21	4	1						3	8	7	3	2	1	1	1	1	1			28
			26	5		1					6	9	8	1	3	2		2	1				32
27	2		18	3	3					2	8	10	7		4	1	1	1	2				36
	2	1	22	9	1	1				2	9	12	1	4	4	2		2					36
26	3	3	21	9	1	1				4	10	10	5	4	3	1	1	1					39
	5	1	18	11	2	1				6	6	15	5	1	2	3							38
25	6	1	15	12	2	1				7	14	6	5	1	1	3							37
	4		17	13	3	1				5	18	6	2	4	1	1	1						38
24	6		17	11	3	1				8	13	8	4	1	3	1							38
	7	1	14	13	3					10	15	5	3	2	3								38
23	10	3	13	8	6	1				12	15	8		3	3								41
	11		15	14	2	2				14	12	10	3	4	1								44
22	7	2	17	15	2	2				10	18	7	5	2	2	1							45
	13	1	15	14	1	2			1	14	19	5	3	3	3	2	1						47
21	14	1	13	11	6			2	1	15	16	7	6	2	1	1							48
	11	2	11	8	5	4		3	5	11	21	9	4	3	1								49
20	13	3	11	11	6	4				14	18	6	5	3	2								48
	10	4	13	7	12	2				13	16	8	6	4	1								48
19	8	5	10	11	8	5		1		12	16	9	6	4	1								48
	9	5	9	12	6	4	1		1	10	19	10	6	1	1								47
18	5	4	13	12	10	5		1		8	19	12	7	4									50
	10	6	12	9	11	2			1	12	16	12	8	2	1								51
17	9	6	13	9	7	3	3	2		10	18	13	7	3	1								52
	7	8	10	11	8	7		2		8	20	14	6	4		1							53
16	8	7	8	10	8	6	1	2		10	17	10	8	3	2	1							51
	5	5	8	12	10	9	1	1	1	5	18	15	10	3		1							52
15	8	5	8	11	8	8	2	2		9	15	17	8	2	1								52
	9	5	5	10	7	8	2	2	2	9	15	10	7	6	3								50
14	4	7	8	10	6	9	3	2	1	5	11	13	12	3	5	1							50
	6	10	5	8	8	11	2	2		6	14	11	8	7	2	4							52
13	4	12	1	9	10	9	3	2		5	13	9	9	6	5	4	1	1					53
	2	9	9	9	12	9	3	2		3	16	8	5	7	7	4		3					53
12	3	11	7	9	5	12	3	2	1	4	12	14	4	7	5	3	1	1	1	1			53
	3	9	7	8	5	9	4	3	4	4	11	13	3	10	3	4	1	1	1		1		52
11	2	10	8	8	5	10	4	2	3	2	14	11	6	6	3	2	4	1	1	1		1	52
	3	8	8	8	5	9	4	1	6	4	12	11	6	7	4	1	3	1	1	2			52
10	1	6	7	8	7	9	5	1	8	4	8	13	8	7	4	1	3	1	2		1		52
	1	10	7	8	4	11	5	3	7	3	11	13	9	6	5	2	4	1	1			1	56
9	1	6	10	5	6	12	4	2	8	3	10	14	8	5	7		5	1				1	54
	2	7	9	5	5	12	4	4	5	4	13	12	6	8	4	2	2	1				1	53
8	3	6	8	7	5	10	5	3	6	5	13	12	4	11	3	3		1		1			53
	3	7	7	8	4	10	5	3	6	5	15	12	8	7	3	1	1	1					53
7	4	10	6	6	5	8	7	2	7	7	12	14	10	5	4	1	2						55
	3	9	5	8	3	7	6	2	7	6	18	8	9	4	2	2	1						50
6	5	7	7	5	5	4	6	1	7	7	15	8	10	3	2	2							47
	5	7	6	4	4	8	5	2	6	8	16	11	6	3	2	1							47
5	4	5	8	4	3	12	3	2	5	5	17	11	7	4	2								46
	4	6	6	3	5	9	3	3	5	5	15	15	5	3	1								44
4	4	5	6	4	4	12	2	3	4	6	13	17	6	1	1								44
	2	4	7	3	3	9	5	3	3	3	15	14	5	1	1								39
3	2	6	6	2	3	8	5		4	3	17	12	2	1	1								36
	2	5	6	2	1	7	3	2		4	10	12		2									28
2		1	4	2	1	4	3	2	1	2	6	9		1									18

JANVIER - FEVRIER 1958

Altitude	Variable	203-247 SW	248-292 W	293-337 NW	338-022 N	023-067 NE	068-112 E	113-159 SE	160-202 S	0-5m/s	6-10m/s	11-15m/s	16-20m/s	21-25m/s	26-30m/s	31-35m/s	36-40m/s	41-45m/s	46-50m/s	51-55m/s	56-60m/s	61-65m/s	66-70m/s	71-75m/s	76-80m/s	81-85m/s	86-90m/s	Total
33			2		1						1			1													1	3
			2		1						1			1												1		3
32	1		1	1						1					1										1			3
		1	3		1						1			1			1		1						1			5
31		1	3	1	1	1			1		1	1		1	2			1	1					1				8
		1	4	1	2	1			1			2		1	1	1		2	1		1			1				10
30		2	6	3	3							1	4		1	2	1	1	1	2		1						14
		4	6	4	3							1	3	3	2	1	2		2		1	2						17
29		4	7	4	3						1	1	3	3	2	2	1		2		1	2						18
		3	11	4	1				1		1	3	3	3	2	1	2	3		1	1	1						20
28		2	13	4	2				1		1	1	6	1	3	2	2	3	1	1	1							22
		3	10	7	1				1			3	6	2	1	2		5	1	1	1							22
27		4	6	10	1				1		3		5	2	3	1	2	3	1	1	1							22
		5	7	10	2						2	4	4	5	2	1	2	1	2	1								24
26		2	13	10	3						2	4	5	5	4	3		3		2								28
		5	12	9	3							5	12	2	3	2	1	2	1				1					29
25		4	10	13	2						2	5	6	6	2	3	2	1	1				1					29
		3	12	17	2						4	4	6	5	3	7	3		1				1					34
24	1	4	13	14	2					1	2	6	3	8	3	4	4	1	1				1					34
		4	13	15	2						2	7	5	5	5	3	4	2				1						34
23		5	11	18	1						2	7	6	6	3	4	2	3				2						35
		4	13	15	1						1	4	9	5	2	4	5	1			2							33
22		4	13	19	1							7	7	7	3	6	4	1			2							37
		3	18	16	1							7	9	7	4	6	3			2								38
21		2	18	18	1							6	10	9	5	6	1		1		1							39
		3	15	16	2						2	5	6	8	8	5			1	1								36
20		3	14	18	2						1	6	11	6	7	3	1	1		1								37
		2	13	23	1						1	7	9	10	5	4	1	1	1									39
19		1	17	17	3							5	13	7	7	2	1	1	1		1							38
		1	14	22	1	1						8	9	9	5	3	2	1	1	1								39
18		1	15	22	3						2	4	10	10	6	2	3	3		1								41
		1	17	21	4	1					2	4	10	14	4	4	3	2		1								44
17	1	2	16	25	3					1		5	12	12	7	4	3	1		1		1						47
		2	18	23	2	1					2	4	12	10	7	6	1	2	1		1							46
16	1	3	18	19	4	1				1	2	3	15	8	6	7	1	1	1	1								46
	1	1	17	23	3	1				2	1	4	11	8	7	6	3	2	1	1								46
15		2	17	22	3	2					3	6	8	11	6	7	1	2	2									46
		2	22	20	4	2					2	5	11	8	12	6	2	2	1	1								50
14		1	19	21	3	2			1		2	4	10	11	9	6	2	2	1									47
	1	2	17	19	5	1			1	1	3	3	7	10	7	7	6	1				1						46
13		2	21	18	7	1			1		2	4	8	12	7	9	5	1	1			1						50
		4	24	15	7	1		1			1	4	6	12	9	11	6	2					1					52
12		4	19	18	7	1		1			1	4	5	12	7	7	6	4	1	2				1				50
		4	23	14	7	1		1			2	3	6	9	8	6	8	3	1	3			1					50
11	2	2	22	15	8	1		1		2	1	4	9	6	4	10	7	1	1	5			1					51
	2	3	22	15	9	2		1		2	1	2	12	6	3	8	9	2	6	2			1					54
10	2	3	23	15	8	1		1		2	1	2	12	4	8	7	6	4	6			1						53
	2	2	21	15	7	3		1	1	2	1	4	9	8	2	13	5	6	1		1							52
9	1	3	20	16	6	4		1	1	1	3	5	9	7	4	11	6	5	1									52
	1	1	22	15	6	3	1	1	1	1	4	4	9	6	7	9	7	4										51
8	1	2	23	15	5	4	2	1		1	5	4	11	8	7	10	4	3										53
	1	3	22	15	4	6	1	1		1	2	9	10	9	6	11	4	1										53
7	1	6	17	14	6	5	1	2		1	2	8	11	8	7	12	2	1										52
	1	8	16	15	7	4	1	1		1	2	9	12	7	8	11	2	1										53
6	1	7	17	15	7	4		2	1	1	7	8	9	11	10	4	4											54
	2	6	20	11	9	4		2		2	8	6	13	11	9	2	3											54
5	3	8	15	13	8	5		1		3	10	6	12	12	7	2	1											53
	3	8	13	13	9	4		1	1	3	7	11	12	9	7	3												52
4	4	9	14	11	7	4			2	5	7	10	12	7	10													51
	4	13	10	9	8	3			2	4	7	11	12	8	7													49
3	3	13	6	10	7	4			2	3	5	13	10	10	4													45
	3	10	8	9	6	3			2	3	9	9	11	5	3	1												41
2	2	6	5	4	3				2	3	3	6	5	3	1													21

au printemps et en été, un peu moins apparent en automne et difficilement décelable en hiver;

b. Dans la stratosphère élevée : entre 25 et 30-35 km :

— les vents sont faibles en été : vitesse maximum pratique, 60 km/h;

— ils sont maximum en hiver où ils peuvent dépasser 300 km/h;

— ils sont forts en automne où ils peuvent dépasser 200 km/h;

— au printemps une vitesse de 150 km/h est rarement atteinte.

Remarques. — Il convient d'insister :

a. sur le fait que cette statistique ne prétend pas représenter — au moins dans tous ses traits — une « normale » de la circulation atmosphérique aux niveaux stratosphériques élevés.

Des mesures analogues — bien que moins complètes — faites pendant l'année 1956-1957 ont mis en évidence, pour la saison d'hiver, des différences notables ([2]), ([3]) avec l'hiver 1957-1958.

b. Sur le caractère particulier des mois d'hiver pendant lesquels la variabilité importante de la direction du vent — au-dessus de 25 km d'altitude en particulier — est en faveur de l'existence, à ces niveaux de

MARS - AVRIL 1958

Altitude	Variable	203-247 SW	248-292 W	293-337 NW	338-022 N	023-067 NE	068-112 E	113-159 SE	160-202 S	0-5m/s	6-10m/s	11-15m/s	16-20m/s	21-25m/s	26-30m/s	31-35m/s	36-40m/s	41-45m/s	46-50m/s	51-55m/s	Total
			1	1								1			1						2
34			3	1									1		2			1			4
			3	1									1		2		1				4
33			4	1										3	1		1				5
		2	3	2								1	1	2	2		1				7
32		1	5	3								1	1	2	2	1	2				9
		3	6	2							2	0	3	2	2	2					11
31		2	12	2							3	2	3	1	5	1	1				16
		4	15	2							2	2	9	3	3	2					21
30		5	19	2					1		2	6	9	5	4	1					27
	1	7	19	3						1	7	7	4	7	4						30
29	2	4	23	7						2	7	11	9	5	2						36
		7	23	6							6	13	8	7	2						36
28		7	24	4							11	8	8	7	1						35
	1	4	23	6						2	9	11	8	4							34
27	3	4	23	4	1					3	8	12	8	4							35
	3	8	18	9						3	10	15	8	2							38
26	5	7	22	7						4	12	8	13	4							41
	8	5	17	11						8	13	5	12	3							41
25	5	4	20	11					1	6	15	9	10	1							41
	6	4	18	15						6	14	10	11	2							43
24	8	4	21	10						8	17	9	8	1							43
	11	2	17	10						11	14	10	5								40
23	9	1	17	12	2					10	13	14	4								41
	15	1	16	12	2					14	19	9	4								46
22	12		14	20	3					12	22	12	3								49
	11		13	22	1					10	19	15	3								47
21	6	2	13	21	4					7	20	13	6								46
	5	3	15	26	2					6	24	17	4								51
20	9	1	13	25	3					9	18	20	4								51
	5	4	15	20	7		1			6	24	18	3	1							52
19	6	5	15	21	5		1			7	17	23	6								53
	4	3	16	25	4					5	26	18	3								52
18	4	3	15	22	7					4	22	23	2								51
	3	1	18	19	7				1	3	24	14	8								49
17	4		17	22	7				1	4	21	18	8								51
	6	1	14	25	7	1				6	20	18	9	1							54
16	3		15	28	6	1			1	3	24	15	10	2							54
	4	2	12	26	8				1	4	12	24	10	3							53
15	1	2	12	24	12	1			1	1	12	22	15	3							53
	4		20	21	8			1		4	14	20	11	4	1						54
14	4	3	16	20	7	2		1	1	4	12	24	8	6							54
	3	4	14	23	4	2		1		3	11	19	10	4	4						51
13	3	6	9	21	9	2		1		3	9	16	12	6	5						51
		3	15	20	7	5	3				12	16	10	7	5	2	1				53
12	3	7	9	21	7	4	2	1		3	5	16	12	6	5	4	3				54
	2	5	10	22	5	6	2	1	1	2	7	13	12	6	3	7	1	2	1		54
11	2	7	6	22	6	6	3		2	2	6	15	8	10	2	3	3	1	1		54
		2	11	19	9	4	3	1	6		7	12	12	11	1	3	5	1	3		55
10		5	7	19	9	6	2	3	4		5	14	8	11	5	3	4	2	2	1	55
		4	8	20	8	6	2	2	5		7	11	8	14	4	3	3	1	3	1	55
9	1	4	8	20	9	5	2	2	4	1	7	12	10	7	5	6	3	2	2		55
		4	8	22	6	7	1	2	4		5	13	11	8	4	6	2	3	2		54
8		5	8	20	8	8	1	2	3	2	5	16	8	7	6	4	4	3			55
	2	5	9	20	8	6	1	2	3	4	6	12	11	7	7	3	4	2			56
7	2	6	8	20	8	5	1	2	3	2	6	15	12	6	7	4	1	1	1		55
	3	6	6	20	8	6	1	2	3	3	8	13	12	8	4	4	1	2			54
6	2	6	5	20	11	3	1	3	3	2	13	10	12	9	3	2	1	2			52
		4	7	19	11	4		5	2		16	13	11	4	4	1	1	2			52
5		8	7	15	10	7		4	1		17	13	12	5	2	1	2				51
	4	6	6	11	11	7	1	4	1	4	15	12	11	6		2	1				48
4	4	6	7	13	9	4	1	3	1	5	15	7	2	2	2						40
	4	6	3	11	7	3	1	3	2	4	9	16	6	3	2						23
3	3	2	2	7	5				4	3	9	7	1	3							23
	1				1					1		1									2
2	1					1				1		1									2

JUIN - JUILLET - AOUT 1958

Altitude	Variable	203-247 SW	248-292 W	293-337 NW	338-022 N	023-067 NE	068-112 E	113-159 SE	160-202 S	0-5m/s	6-10m/s	11-15m/s	16-20m/s	21-25m/s	26-30m/s	31-35m/s	36-40m/s	41-45m/s	46-50m/s	51-55m/s	56-60m/s	Total
							2				1		1									2
33	1						2	1		1	2			1								4
							9				4	3	2									9
32	3						13	1		3	3	10	1									17
	3						17	2		3	4	11	4									22
31	4					1	20	4		3	6	17	3									29
	5					3	24	4		5	10	17	4									36
30	8					2	27	2		7	19	11	2									39
	9				1	3	27	3		9	16	17	1									43
29	6					2	30	5	1	5	23	16										44
	15					3	24	7		14	22	13										49
28	12					2	26	9		12	23	13	1									49
	13					3	25	11		12	28	10	2									52
27	12						31	9		12	29	10	1									52
	12					4	32	5	1	12	31	11										54
26	19					3	28	4		20	25	8	1									54
	18					4	29	5		22	27	7										56
25	21					4	26	5		21	30	5										56
	23					8	22	6		24	31	4										59
24	25						22	11		24	32	2										58
	25					2	23	4	2	26	28	2										56
23	28				1		20	7		28	26	2										56
	28	1	1		1	1	17	9	1	32	26	1										59
22	34					5	12	7	1	33	25	1										59
	43						11	4	2	42	18											60
21	41	3				1	5	7	6	39	23	1										63
	42	4	1		1		5	7	2	42	18	2										62
20	39	7	2		2	1	3	4	5	42	20	1										63
	41	8	5		1	2	1	1	5	39	24	1										64
19	40	10	7	1	1	1		1	6	40	25	2										67
	29	10	14	1			2		7	31	29	3										63
18	24	11	14	4		1			6	23	31	6										60
	15	15	22	3			1	1	4	13	35	13										61
17	10	16	26	4	1		1	1	5	13	28	20	3									64
	9	14	29	6	1		1	3	3	8	32	18	8									66
16	5	18	28	9			1	1	4	5	19	25	15	1	1							66
	3	14	37	6			1	1	3	4	15	22	16	6	2							65
15	5	18	33	8	1		1		1	4	10	16	26	9	1	1						67
	2	21	32	9			1	1	2	3	9	14	23	14	4	1						68
14		19	31	10			1	1	4	1	6	16	19	17	4	2	1					66
		23	30	8	1		1	1	3		6	14	17	20	4	3	2		1			67
13		19	34	9			2		3		6	9	16	19	11	2		3		1		67
		19	31	13	2		2		2		4	9	9	24	13	5	2	2			1	69
12		19	32	10	2		2		3		3	9	11	16	13	8	4	2	1		1	68
	1	19	30	9	2		2		5	1	4	5	10	20	5	8	8	5		1	1	68
11		19	32	8	2		2		5		4	7	10	15	8	8	8	4	2	1	1	68
	1	20	28	8	2	1	1		6	2	6	5	10	14	6	8	7	3	3	1	2	67
10	1	22	30	7	2		2		6	1	5	8	12	13	12	5	6	4	1	1	2	70
		23	27	9	2		3	1	6	1	5	6	15	13	12	6	5	5	1		2	71
9		19	28	9	1	1	3	1	8		7	5	16	15	12	7	6		1		1	70
		23	24	8	1	1	2	1	7		4	9	18	13	12	7	2		1	1		67
8		21	26	7	1	1	2	2	7		8	6	18	17	13	3			2			67
		22	26	6	1	1	2	1	8		7	13	17	21	6	1		1	1			67
7	2	22	27	5	1	1	3	1	7	2	6	16	20	16	7			2				69
	1	18	31	7	1	1	3	1	7	1	14	20	18	12	3	1	1					70
6	3	22	32	4		1	3		4	2	15	22	14	13	3							69
	2	21	33	4		1	2		5	2	18	20	17	8	3							68
5	4	19	31	4		1	1		6	5	13	22	17	6	3							66
	5	20	25	3		2			6	5	14	20	17	4	1							61
4	5	24	22	4		2		1	3	5	17	23	14	2								61
	8	21	17	2		2			3	9	17	19	6	2								53
3	14	21	12			1			1	12	14	16	7									49
	7	15	13	2					2	7	14	14	3	1								39
2	8	11	15	2	1					8	12	15	1	1								37

« centres d'action » dont l'existence — et le déplacement — perturbent la circulation zonale préétablie. L'existence et le déplacement de ces « centres d'action » ont d'ailleurs été mis en évidence au-dessus du continent Nord-Américain ([4]).

c. Sur le caractère zonal de la circulation stratosphérique élevée, en été, et, dans une moindre mesure au printemps. Dans la première de ces deux saisons la constance de la direction du vent et la faible variabilité de la vitesse de celui-ci sont telles qu'elles attachent une valeur « planétaire » aux mesures météorologiques ainsi effectuées au jour le jour.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

([1]) G.-D. BARBÉ, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3266.

(²) G.-D. Barbé, *Données numériques sur la circulation atmosphérique entre* 20 *et* 30-35 km, *à Trappes (Seine-et-Oise) entre le* 15 *octobre* 1956 *et le* 31 *mai* 1957; O. M. M./C. I. M. O., Paris, juillet 1957.

(³) G.-D. Barbé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 493.

(⁴) *a*. S. Teweles et F. G. Finger, *Monthly Weather Review January*, 86, n° 1, 1958; *b*. U. S. Weather Bureau, *Contours and isotherms at* 10 *millibars* July 1957 *to June* 1958, Washington D. C., July 1958.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence, dans le cytoplasme végétal, et sur la nature ergastoplasmique de constituants figurés analogues aux « lysosomes » ou aux « dense bodies » des cellules animales*. Note (*) de M. **Louis Genevès**, Mme **Arlette Lance** et M. **Roger Buvat**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

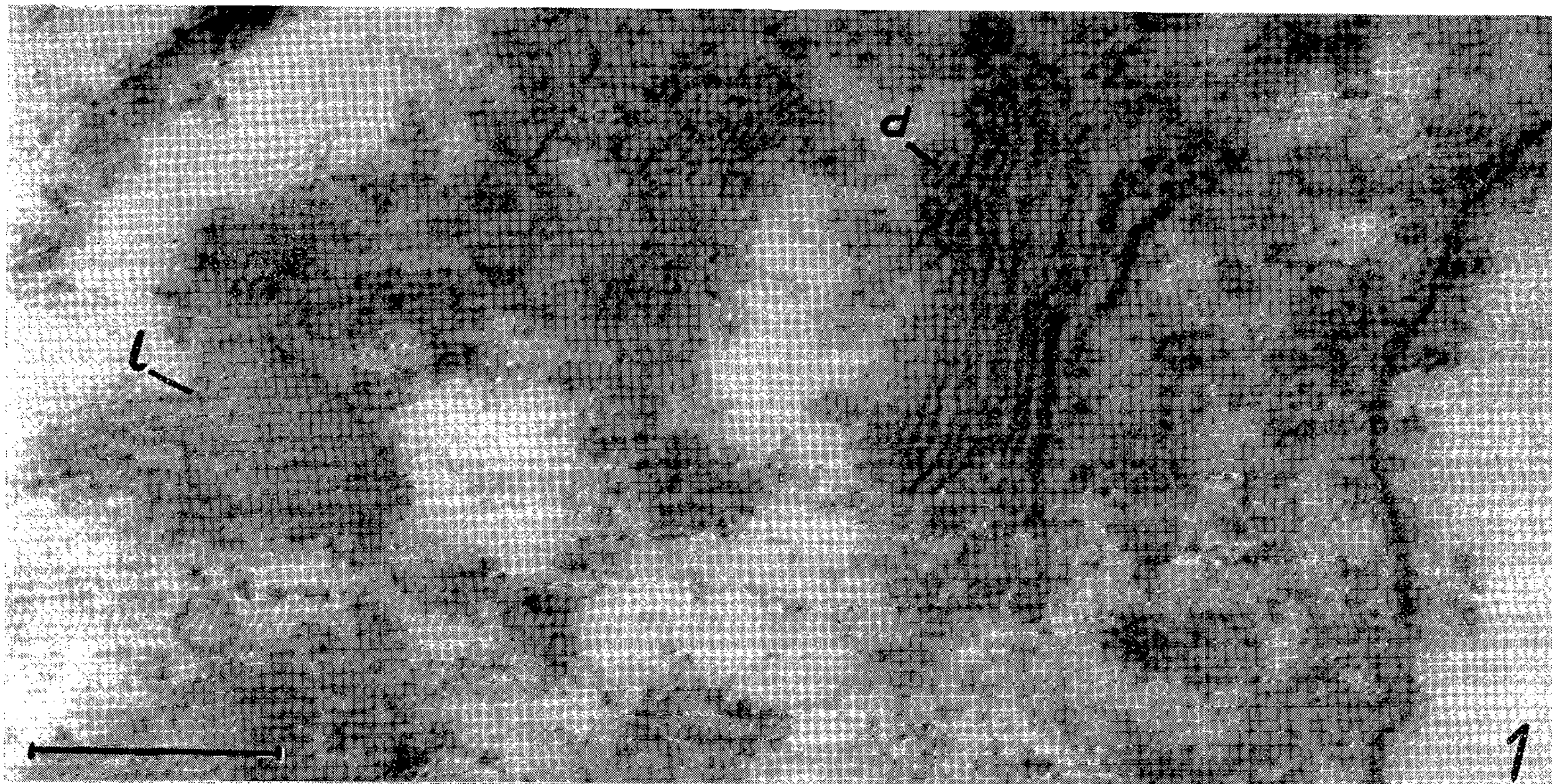
Dans diverses catégories de cellules végétales, le cytoplasme montre, çà et là, à côté des mitochondries, des corpuscules généralement plus petits, à contenu dense et finement granuleux, très analogues aux « dense bodies » ou aux « lysosomes » décrits dans des cellules animales. Ces corps sont des différenciations locales du réticulum endoplasmique.

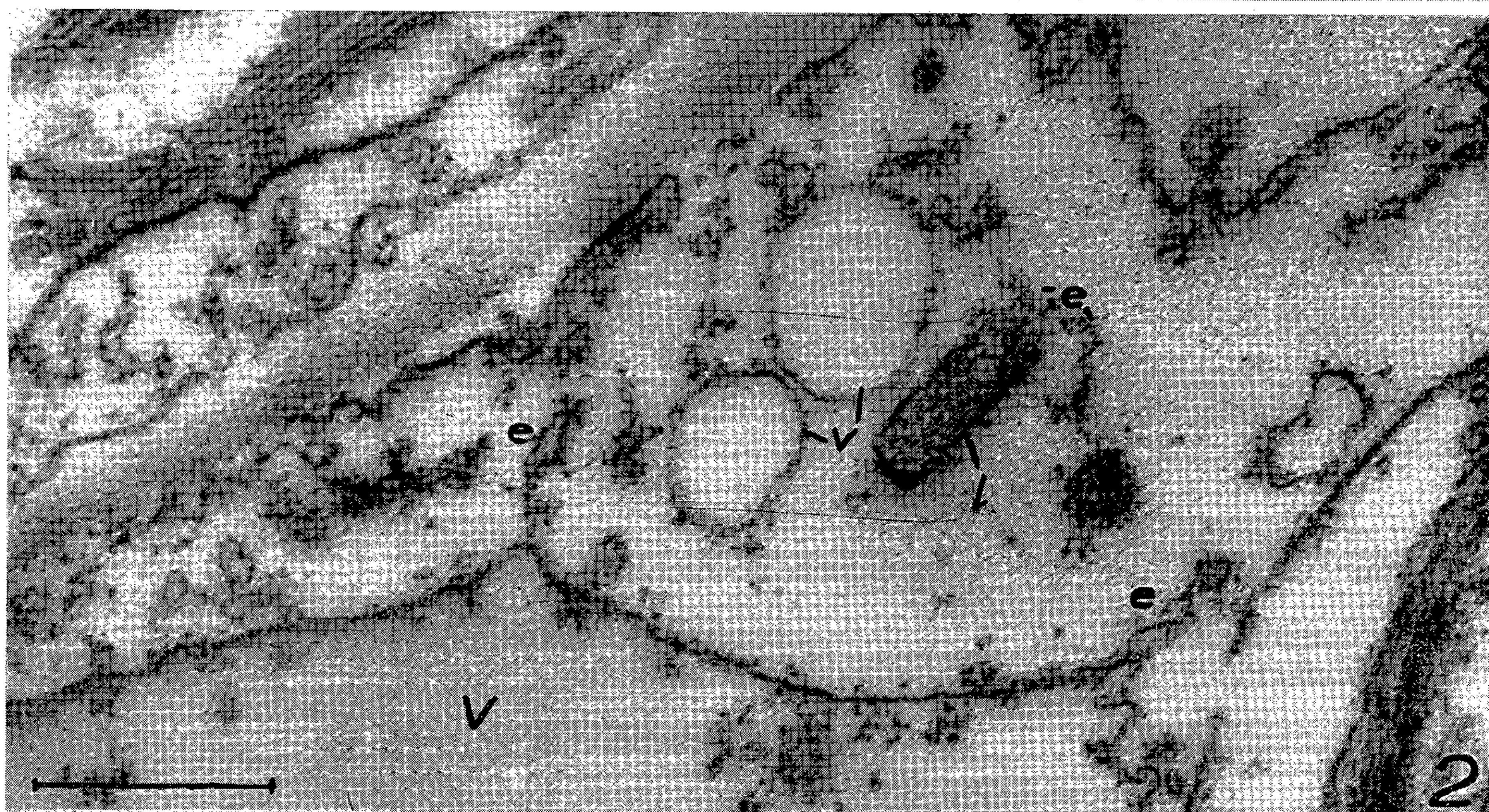
Dans les divers types de cellules végétales que nous avons utilisées depuis le début de nos recherches de microscopie électronique : méristèmes radiculaires d'*Allium cepa* et de *Triticum vulgare*, points végétatifs de *Chrysanthemum segetum*, ébauches foliaires et feuilles adultes d'*Elodea canadensis*, nous avons observé ça et là, à côté des constituants classiques : mitochondries, plastes, dictyosomes et structures ergastoplasmiques, des constituants figurés qui semblent analogues à ceux décrits dans des centrifugats de cellules hépatiques par Nowikoff, Beaufay et de Duve (¹). De leur côté, Rouiller et Bernhard (²) ont étudié, dans le foie de Rat en régénérescence (après jeûne, intoxication ou ablation partielle), des inclusions vraisemblablement différentes, qu'ils ont rapprochées des « microbodies » signalés par Rhodin (³). Ces corps évolueraient en mitochondries dans ces conditions.

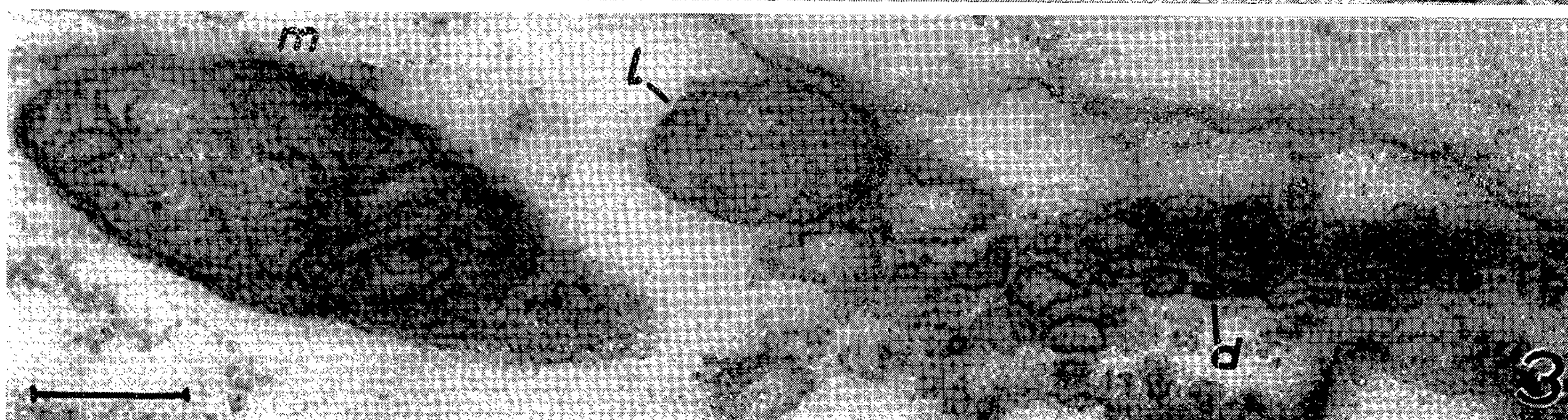
L'existence des premières de ces inclusions avait d'abord été déduite de considérations biochimiques indirectes (⁴), (⁵). Lesultracentrifugats de cellules hépatiques fournissent en effet, au voisinage de la fraction mitochondriale, un sédiment hétérogène comportant des particules de dimensions évaluées, soit entre 0,25 et 0,8 μ, soit entre 0,13 et 0,4 μ.

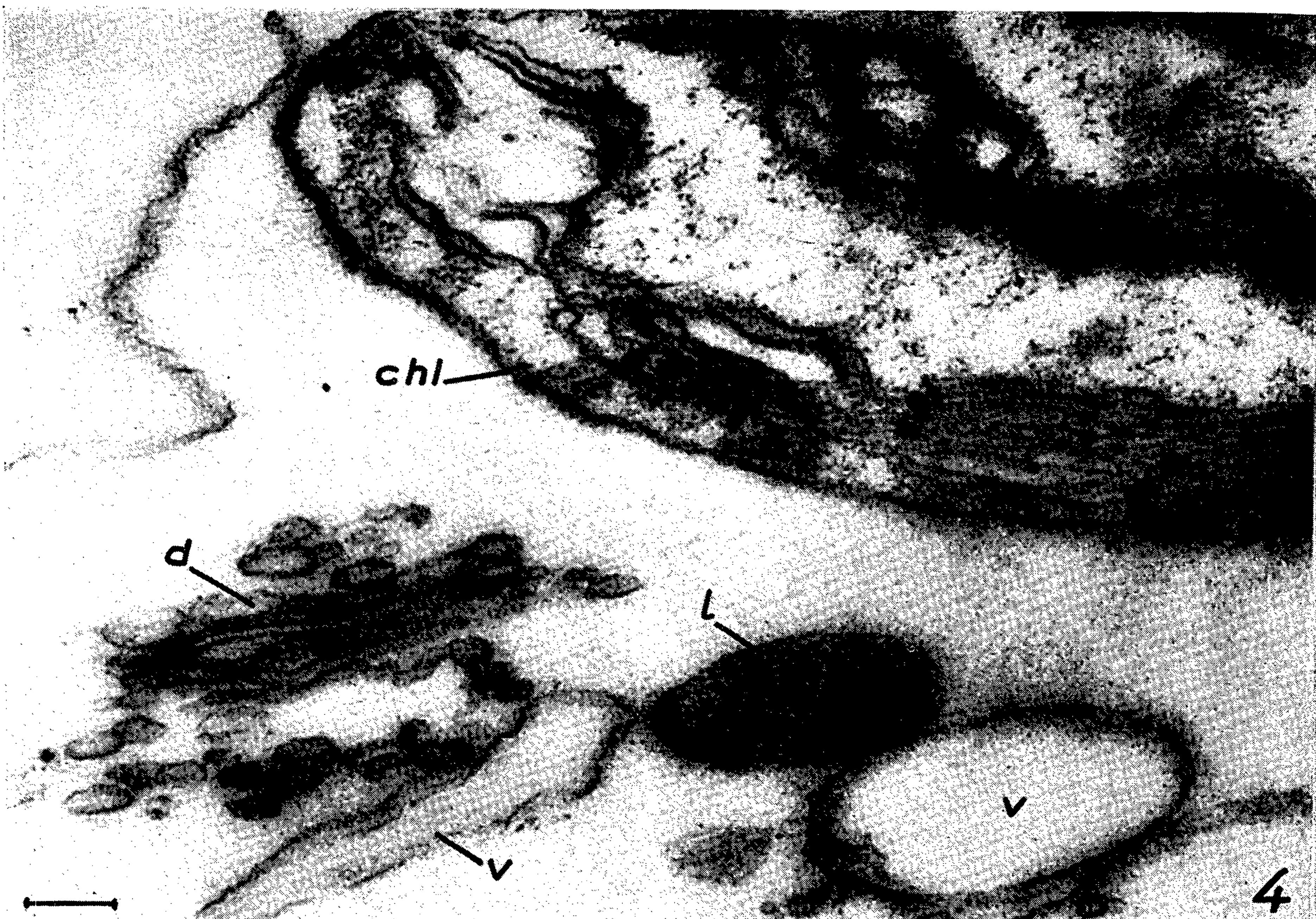
De plus, ces fractions ont une teneur particulièrement considérable en phosphatase acide et autres *hydrolases* (exemples : ribonucléase et désoxyribonucléase).

D'où le nom de *lysosomes* qui avait été donné, par de Duve et ses collaborateurs, à ces particules encore inconnues. Dans la Note précitée (⁵), les auteurs montrent que les fractions les plus riches en hydrolases pré-


d
l
1

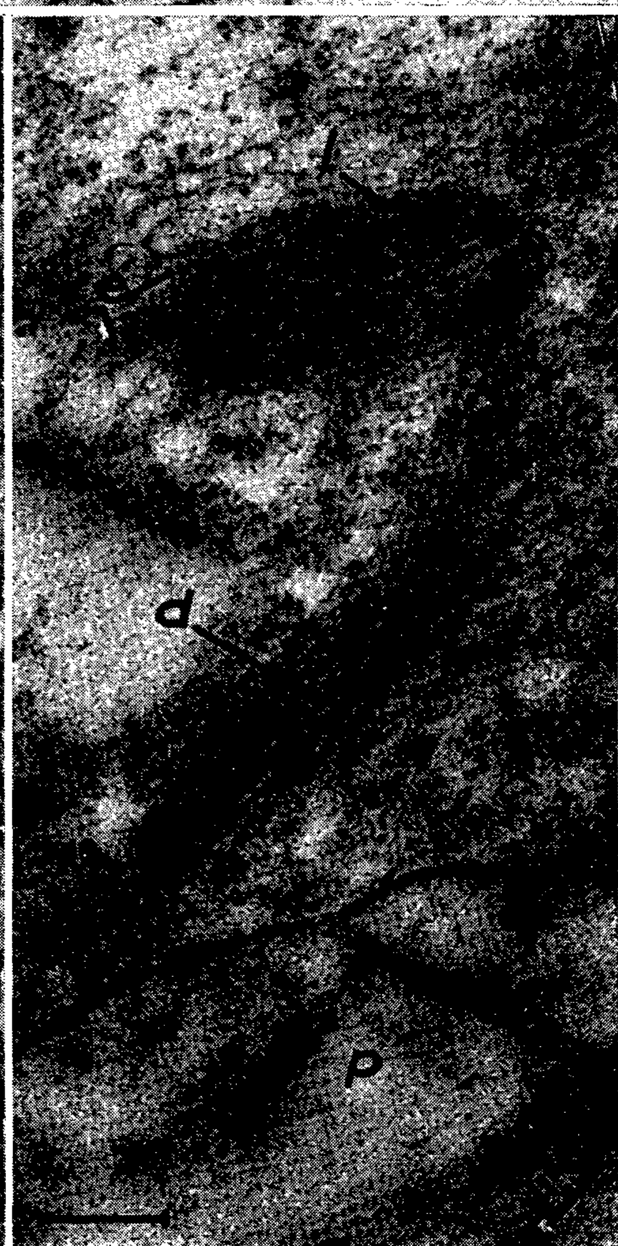

e
e
v
l
e
V
2

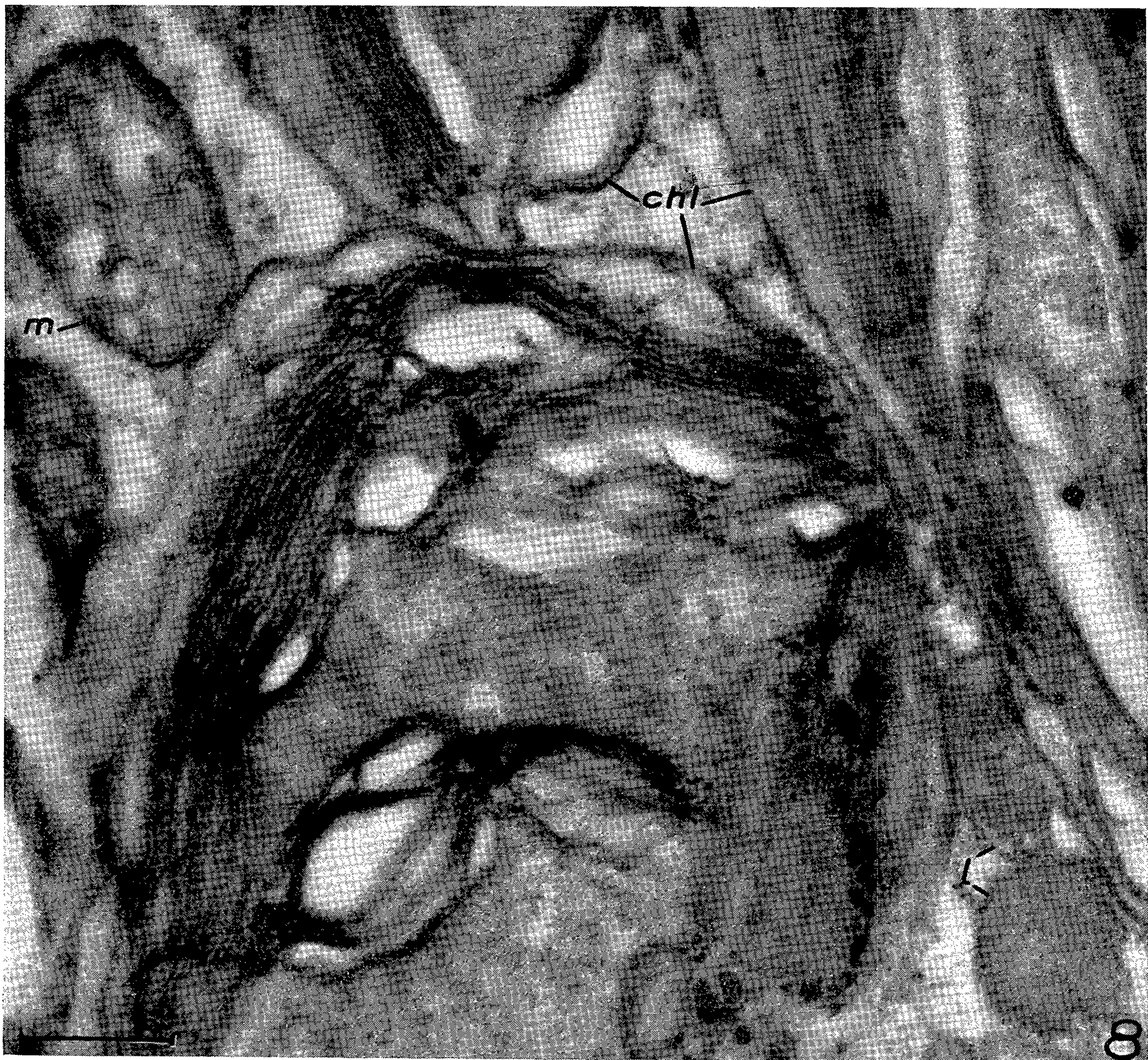

m
l
d
3

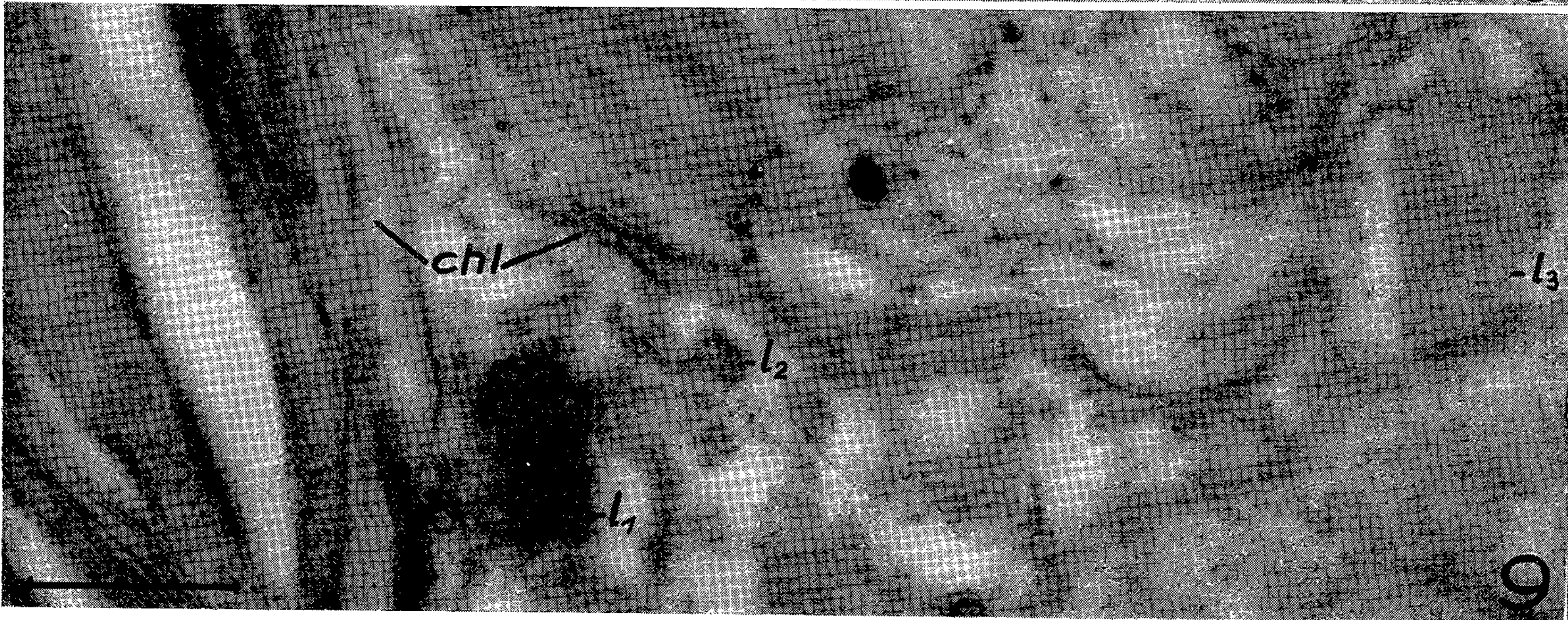

chl
d
l
v
v
4

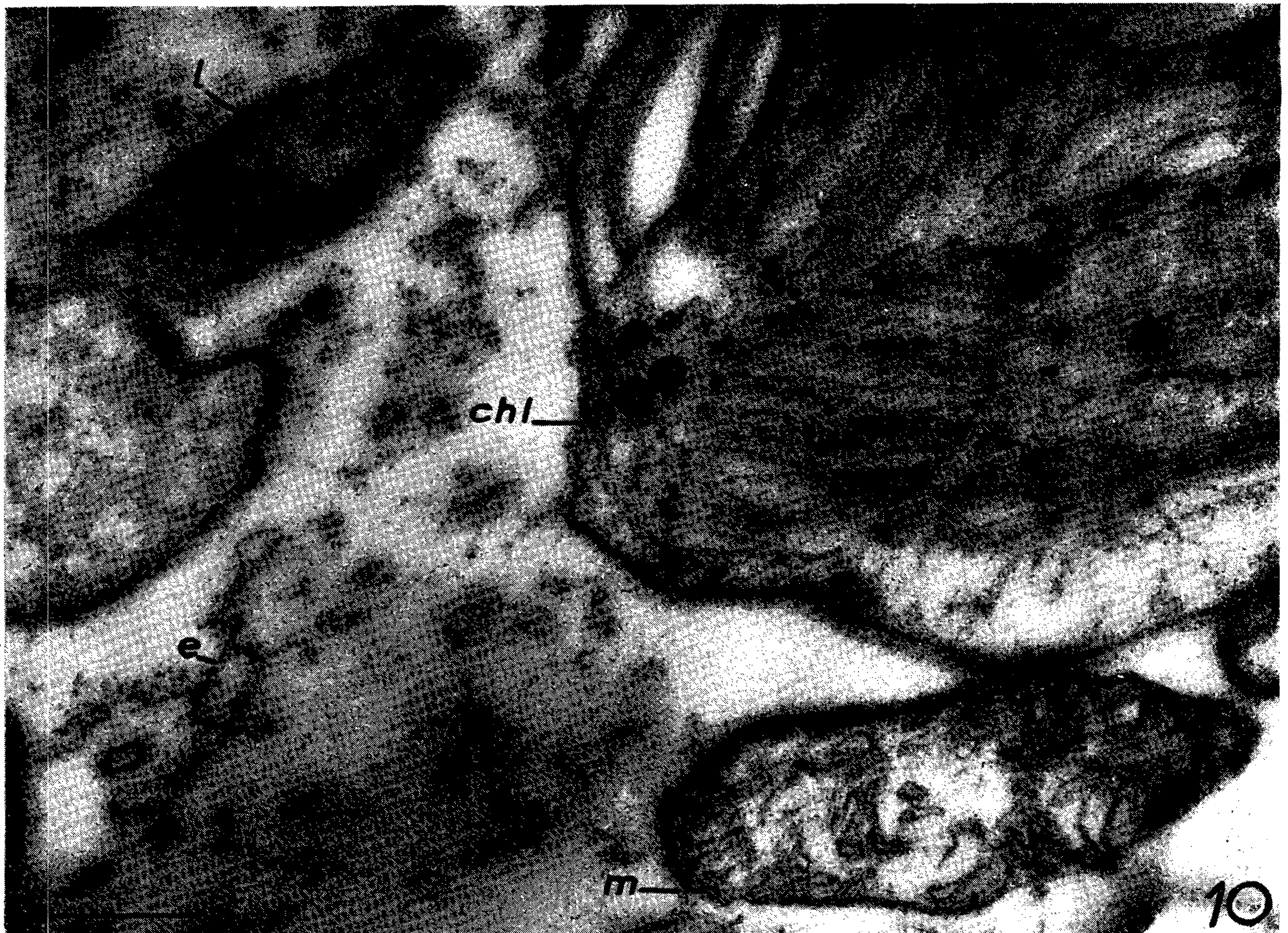

mp
l
m
5

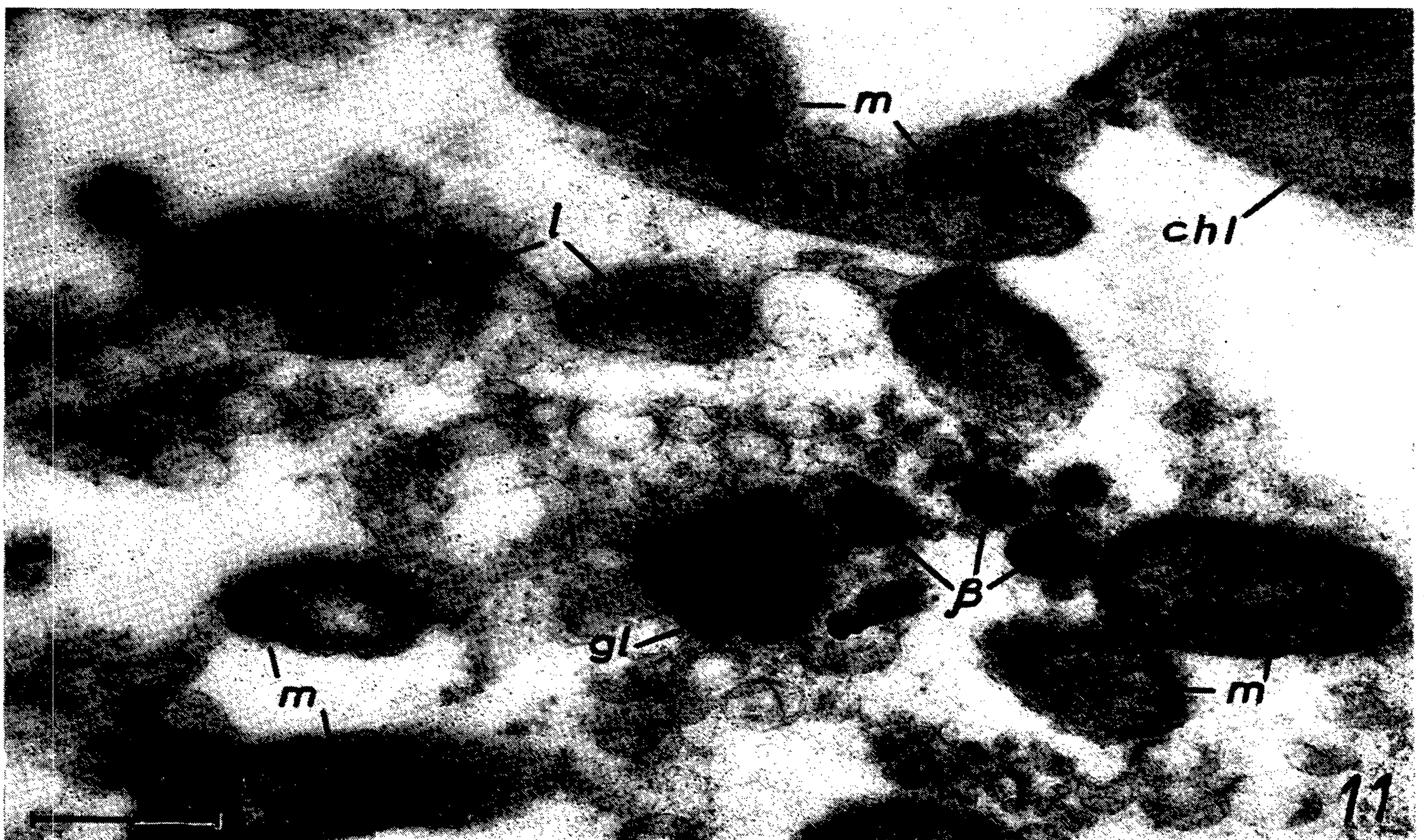

l
e
e
m


l
d
p


chl
m
l
8


chl
l_2
l_3
l_1
9


l
chl
e
m
10


m
chl
l
β
gl
m
m
m
11

sentent, au microscope électronique, le plus de corpuscules denses aux électrons, corpuscules qu'ils nomment prudemment « dense bodies », mais dont la variation est étroitement parallèle à celle de l'activité enzymatique, ce qui rend très probable qu'ils représentent les lysosomes. Ces constituants sont mêlés à des mitochondries mais s'en distinguent par leur densité aux électrons, leurs dimensions sensiblement inférieures et leur infrastructure.

Les descriptions s'appliquent parfaitement aux corpuscules que nous avons observés chez les plantes et qui font l'objet de cette Note.

En effet, à côté de mitochondries d'aspect normal, le cytoplasme des cellules végétales étudiées renferme fréquemment des corpuscules arrondis ou ellipsoïdaux, à contenu finement granuleux, dense aux électrons mais homogène ou entourant une vésicule claire (*fig.* 1 à 11). Ces constituants ont des dimensions variables, de l'ordre de 0,1 à 0,3 $\times$ 0,2 à 0,6 μ (*fig.* 1 à 11). Ils sont donc généralement plus petits que les mitochondries, mais peuvent atteindre parfois des dimensions voisines. Leur densité électronique est habituellement supérieure à celles des mitochondries (bien que certaines mitochondries soient très opaques également), de toute manière ils s'en distinguent aisément par l'absence des « crêtes internes », caractéristiques de ces dernières.

En outre, dans les cas les plus typiques au moins, ils sont limités par une *membrane simple* (*fig.* 1, 4, 7, etc.), alors que le contour des mitochondries est une membrane double.

Cette membrane simple, les formes des profils en sections ultrafines, l'existence sporadique de continuité évidente avec des membranes endoplasmiques (*fig.* 1, 2, 5, 6, 7, 11) nous conduisent à faire un pas de plus et à considérer ces éléments figurés comme des différenciations locales du reticulum endoplasmique.

Cette origine est la même que celle des vacuoles ([6]) et les lysosomes sont à cet égard homologues de vacuoles, mais ils seraient des vacuoles bien particulières par leur contenu.

Quant aux corpuscules denses, à l'aspect de lipides, mais entourés d'ergastoplasme, que nous avons observés chez l'*Elodea*, (*fig.* 11 β) ils rappellent quelque peu les *microbodies* étudiés par Rouiller et Bernhard, mais *beaucoup plus étroitement* les *granulations* β étudiées par Ferreira ([7]) dans le pancréas endocrine d'embryons de Rat. Ils feront l'objet d'études ultérieures.

EXPLICATION DES FIGURES.

Échelle : le trait, au bas et à gauche des figures représente 0,2 μ. Le terme *lysosome* est employé comme synonyme de « dense body » sous réserve de confirmations ultérieures.

Fig. 1 à 4. — *Chrysanthemum segetum* L.

Fig. 1. — Cellule du méristème apical. *l*, inclusion présumée lysosome, bordée d'une membrane simple et renfermant une substance granuleuse. Noter l'orientation des travées ergastoplasmiques, *e*, qui viennent au contact de l'organite. *d*, dictyosome (× 115 000).

Fig. 2. — Cellules médullaires à grande vacuole, V, où débouchent des travées ergastoplasmiques *e*; *v*, dilatations de l'ergastoplasme; *l*, lysosome à membrane simple en continuité avec des tractus ergastoplasmiques, *e* (× 115 000).

Fig. 3. — Idem. Mitochondrie *m*, à membrane limitante double et à nombreuses crêtes internes; lysosomes *l*, de plus faible diamètre à membrane limitante simple et à contenu finement granuleux; dictyosome *d*, émettant des ampoules à membrane simple (× 72 000).

Fig. 4. — Cellule de jeune ébauche foliaire; lysosome *l*, entre deux dilatations ergastoplasmiques *v*; *d*, dictyosome; *chl*, plaste chlorophyllien (× 48 000).

Fig. 5 à 7. — Méristème radiculaire d'*Allium cepa*.

Fig. 5. — Mitochondries *m* voisinant avec un « lysosome » dense *l*, à contenu granuleux homogène. *mp*, membrane pectocellulosique avec entonnoirs de plasmodesmes (× 50 000).

Fig. 6. — Mitochondrie *m* (section latérale) et lysosome *l* dont la parenté avec le réticulum endoplasmique voisin est évidente (× 50 000).

Fig. 7. — Lysosome *l*, en communication ouverte avec le réticulum endoplasmique *e*. *d*, dictyosome; *p*, bord d'un leucoplaste avec membrane double et crêtes internes (× 50 000).

Fig. 8 à 11. — Cellules foliaires d'*Elodea canadensis*.

Fig. 8. — Cellule encore jeune. *chl*, chloroplastes; *m*, mitochondrie avec membrane double et crêtes internes; *l*, lysosome avec membrane simple, contenu homogène et contour festonné (× 50 000).

Fig. 9. — Idem. *chl*, extrémités de chloroplastes; *l*, 1-2-3, « lysosomes »; l_1 est étroitement associé à des tractus du réticulum endoplasmique; l_2 est manifestement issu de ce réticulum (× 50 000).

Fig. 10. — Cellule différenciée. *chl*, extrémité d'un chloroplaste; *m*, mitochondrie, avec membrane limitante double et nombreuses crêtes internes; *l*, lysosome : inclusion homogène à membrane simple et contour apiculé; *e*, vésicules ergastoplasmiques (× 50 000).

Fig. 11. — Cellule adulte montrant : 1, des mitochondries *m*, plus ou moins denses mais fortement pourvues de crêtes; 2, des lysosomes *l* associés étroitement aux vésicules ergastoplasmiques; 3, une enclave lipidique banale *gl* et 4, des inclusions denses β, entourées de membranes ergastoplasmiques et semblables aux « granulations β » (× 50 000).

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2 sup., 1956, p. 179-184.
(2) *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2 sup., 1956, p. 355-360.
(3) *Aktiebolaget Godvil*, Stockholm, 1, 1954.
(4) *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 438.
(5) *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 604.
(6) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.
(7) *J. Ultrast, Research*, 1, 1957, p. 14-25.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale supérieure, Paris.*)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques essentielles d'un* Rauwolfia *africain, le* Rauwolfia inebrians *K. Schumann.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

L'intérêt, sans cesse grandissant, que la thérapeutique humaine accorde aux effets d'un *Rauwolfia* de l'Inde, le *Rauwolfia serpentina* Bentham,



Fig. 1. — Chienne de 9,300 kg anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle.
1re ligne : Temps en secondes; 2e, 4e et 6e lignes : Oncogramme; 3e, 5e et 7e lignes : Tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 7 et 9, 0,007 mg; en 10, 0,014 mg; en 11, 0,028 mg, de bitartrate d'adréline pure de Hochst; en 2, 0,5 ml; en 4, 1 ml; en 6, 2 ml; enfin en 8, 4 ml, d'extrait aqueux au 1/8e d'écorces de tronc de *Rauwolfia inebrians*, extrait obtenu par coction de 4 h au bain-marie, macération de 20 h, filtration sur papier, enfin addition de 800 mg de chlorure de sodium par 100 ml.
Tracé réduit des 6/10e.

nous a incité à comparer à deux des plus importants de ces effets, ceux — correspondants, bien entendu — d'un *Rauwolfia* d'Afrique, le *Rauwolfia*

inebrians K. Schumann, dont nous devons quelques kilogrammes à la collaboration du Département des Forêts de la « Southern Rhodesia ».

Chez des chiens de poids pratiquement égal, l'injection de 2 ml d'extrait aqueux au 1/8e de *Rauwolfia serpentina* n'a entraîné [1] qu'une hypotension presque indistincte, tandis que l'injection de 0,5 ml d'extrait — également aqueux au 1/8e — de *Rauwolfia inebrians* a provoqué une

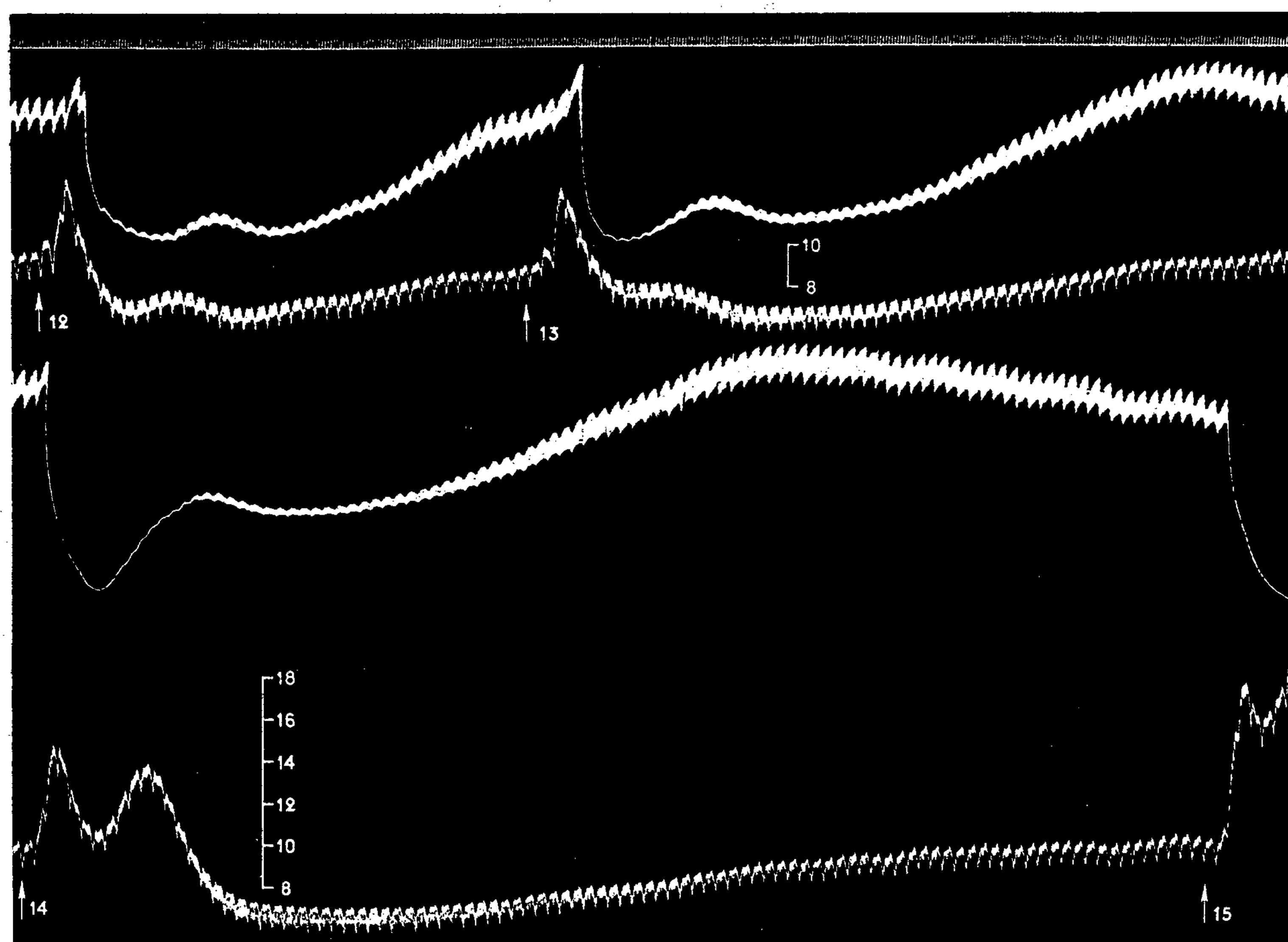


Fig. 2. — Suite de la figure 1. 1re ligne : Temps en secondes; 2e et 4e lignes; Oncogramme; 3e et 5e lignes : Tensiogramme carotidien.
On a injecté dans la saphène, en 12, 0,056 mg; en 13, 0,112 mg; en 14, 0,225 mg; enfin en 15, 0,45 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst.

chute de la pression artérielle qui a atteint 34 mm Hg. Après des doses de 2 et de 4 ml du 2e extrait, l'hypotension s'est montrée à la fois très marquée et très durable, alors qu'après celle de 5 ml du 1er extrait, elle n'a été que très peu marquée et fort passagère.

Quant à l'activité sympathicolytique de l'extrait de *Rauwolfia inebrians*, on peut la tenir pour 10 fois plus forte que celle de l'extrait de *Rauwolfia serpentina*. Pour obtenir l'inversion de l'action hypertensive d'une dose également appropriée d'adrénaline, il a suffi, en effet, de l'injection de 3,5 ml du 1er extrait, alors qu'on a dû injecter 37 ml du 2e extrait. En outre, alors qu'après injection de 77 ml du 2e extrait, on n'a inversé que des doses d'adrénaline 2,5 et 10 fois plus fortes que la dose initiale, après avoir

injecté 7,5 ml du 1er extrait, on a obtenu l'inversion de quantités d'adrénaline, 2, 4, 8, 16, 32 et même 64 fois plus fortes que la dose primitive. Pour obtenir une réponse exclusivement hypertensive, il a suffi, après injection de 77 ml du 2e extrait, d'une dose d'adrénaline 20 fois plus forte que la dose initiale, cependant qu'on a dû, après injection de 7,5 ml du 1er extrait, faire agir une quantité d'adrénaline 128 fois plus grande que la dose primitive.

(1) RAYMET-HAMET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1771.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Quelques données sur l'utilisation du vitellus au cours de la gastrulation dans l'œuf de* Salmo irideus. Note (*) de M. **Charles Devillers** et Mme **Lilya Rajchman**, présentée par M. Louis Fage.

La mise au point de nouveaux milieux pour la culture de blastodermes de Truite séparés de leur vitellus nous a fourni quelques données sur les besoins nutritifs du germe au cours de la gastrulation. Joignant ces observations à celles déjà recueillies sur le développement des œufs normaux ou des blastodermes explantés, nous pourrons tirer quelques conclusions relatives à l'utilisation des réserves vitellines.

Technique. — A 100 ml d'une solution minérale de base (Niu et Twitty ou Holtfreter doublement concentrées) tamponnée à 7,2-7,4 on ajoute 0,5 à 1 ml de vitellus d'œuf de Truite prélevé : A. dans les œufs dont les blastodermes sont explantés ; B. dans des œufs âgés de 3 semaines après la fécondation (blastopore fermé depuis 4 ou 5 jours) ; C. dans des alevins éclos depuis 15 jours.

Résultats. — Dans le milieu C nous n'avons obtenu que la segmentation, quel qu'ait été le stade à l'explantation. A et surtout B donnent des résultats plus intéressants : si les morulas ne s'y différencient pas, les blastulas esquissent quelques différenciations assez frustes et les gastrulas s'y développent presque normalement.

Après six jours de culture les explants de gastrula sont devenus des « embryons » très atypiques où l'on distingue un renflement tenant lieu de « tête » et une zone abdominale contractée. Ces malformations relèvent, pour une grande part, d'altérations dans la mise en place et l'élongation du matériel axial en l'absence du support vitellin. Par contre, le degré de différenciation des organes est tout à fait comparable à celui observé dans les témoins d'âge correspondant (blastopore presque fermé). Nous avons ainsi reconnu la corde, la moelle et le cerveau avec des vésicules optiques et des crêtes neurales ; des vésicules optiques ; des somites et lames latérales à fente cœlomique et des rudiments de canaux de Wolff ; de

l'endoderme avec vésicule de Kupffer; parfois une crête épithéliale suggérant une ébauche de repli natatoire impair (?).

Employée seule la solution minérale de base ne permet pas la différenciation (1). Le vitellus des nouveaux milieux apporte donc certaines substances indispensables à la morphogenèse des explants. Si nous rappelons que l'addition de glucose (2) conduit aux mêmes résultats que l'adjonction de vitellus B, alors nous pouvons supposer que les constituants vitellins utilisés sont essentiellement des glucides.

Dans le vitellus, les glucides, peu abondants, sont à l'état lié (3). Leur libération doit être le fait du syncytium vitellin puisque des enzymes ont été détectées (4) à son niveau. Par ailleurs les coupes d'œufs témoins montrent que l'entrée en activité du syncytium doit être contemporaine de la mise en route de la gastrulation. Dès ce stade apparaît dans le vitellus, juste sous le syncytium, un liséré que sa structure distingue du reste de la masse vitelline. Avec l'étalement progressif du blastoderme, cette zone d'érosion s'accroît en surface et vers la profondeur; perdant sa structure homogène, le vitellus y prend l'aspect d'une émulsion.

Puisque, dans nos cultures, les explants sont dépourvus de syncytium, un vitellus, pour être actif, doit avoir subi une hydrolyse préalable libérant des substances capables de pénétrer par diffusion dans les blastomères. C'est ce qui expliquerait l'efficacité du vitellus A et surtout B, plus largement attaqué. L'inertie de C pourrait-elle tenir à ce que, dans les stades tardifs sont exclusivement libérés d'autres métabolites, protides ou lipides, que ne peut utiliser la jeune gastrula ?

Cette interprétation soulève le problème du régime d'utilisation des métabolites dans l'embryogenèse. Conformément aux idées exprimées par Needham, l'œuf de Téléostéen utiliserait d'abord les glucides. Trinkaus (5) avec le Téléostéen *Fundulus* et Spratt (6) avec le Poulet ont, eux aussi, souligné cette importance des glucides pour les débuts de l'organogenèse. Cette notion bien établie par la méthode des explantations n'est pourtant pas confirmée par les biochimistes. Hayes (7) ne fait pas intervenir les glucides dans le métabolisme avant l'éclosion; pour Smith (3) ils sont bien utilisés mais dans une courte période, après la gastrulation; seuls, les résultats de Daniel montreraient une consommation de glycogène pendant la gastrulation. Entre ces résultats contradictoires il est difficile de prendre partie; peut-être, comme le souligne S. Smith, les méthodes d'analyses ne sont pas encore assez sensibles pour mettre en évidence au cours de la gastrulation l'utilisation, certainement faible, de glucides révélée par les explantations.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) Ch. Devillers, *Experientia*, 3, 1947, p. 71-74.

(2) CH. DEVILLERS, *Journées embryol. belgo-néerland.*, Gand, 1949, p. 65-73.
(3) S. SMITH, *J. exp. Zool.*, 29, 1952, p. 650-666.
(4) M. VAN DER GHINST, *Bull. histol. appl.*, 6, 1935, p. 257-258.
(5) J. P. TRINKAUS et J. W. DRAKE, *J. exp. Zool.*, 132, 1956, p. 311-342.
(6) N. T. SPRATT, *J. exp. Zool.*, 106, 1947, p. 345-365.
(7) F. R. HAYES, *Quart. Rev. Biol.*, 24, 1949, p. 281-308.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées, Sorbonne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Données préliminaires sur le fonctionnement thyroïdien du Canard Pékin ♂, étudié à l'aide du radio-iode* ^{131}I. Note de Mme **ANDRÉE TIXIER-VIDAL** et M. **IVAN ASSENMACHER** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La fonction thyroïdienne du Canard Pékin ♂ a été explorée à l'aide du radio-iode au cours du mois de juillet 1958. Un certain nombre des critères envisagés permettent de conclure à l'existence d'une activité thyroïdienne importante : pouvoir de concentration élevé de la thyroïde par rapport au plasma, pourcentage élevé de l'iode organique dans le plasma, importance des synthèses thyroïdiennes.

Nous avons entrepris cette recherche dans le but d'étudier, à l'aide de tests modernes, la physiologie thyroïdienne du Canard.

Nos recherches portent sur 8 canards ♂ de race Pékin, âgés de 1 an, dont les poids corporels sont de 3 kg en moyenne. Ces animaux sont élevés en plein air, dans des conditions naturelles, et les expériences ont été effectuées en juillet 1958. Chaque sujet reçoit en injection intramusculaire de 200 à 250 μC de ^{131}I sans entraîneur, par kilogramme de poids corporel. A des intervalles de temps variables après l'injection, on prélève sous héparine 4 à 5 ml de sang par ponction intracardiaque, de façon à déterminer ensuite l'activité du plasma et le taux des protéines marquées par rapport à l'activité totale du plasma. En outre, certains sujets sont sacrifiés; leur thyroïde est prélevée et l'on détermine le taux de fixation du radio-iode par la glande. On procède ensuite à une hydrolyse trypsique suivie de radio-chromatographie, selon la technique de Roche, Lissitzky et Michel (2), de façon à déterminer les synthèses iodées effectuées par la glande.

Au cours d'une première expérience portant sur deux sujets, les prélèvements sanguins ont été effectués 29, 54 et 75 h après l'injection. Nous avons constaté que le taux des protéines plasmatiques marquées, déjà important après 29 h (40 et 45 %), augmente fortement au cours des jours suivants (78 et 88 % après 75 h). Afin de déterminer la valeur maximale atteinte par ce taux, il était nécessaire de poursuivre les prélèvements à des intervalles plus éloignés de l'injection. C'est ce qui a été fait au cours des expériences suivantes; cependant, pour ménager la survie des animaux, nous avons commencé nos prélèvements 48 h après l'injection.

De plus, à 48, 72 et 96 h, un sujet a été autopsié et sa thyroïde a été prélevée.

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

1. *Évolution de la radioactivité plasmatique et du taux des protéines plasmatiques marquées en fonction du temps après l'injection* (tableau I). — Pour chaque animal, le chiffre de la rangée supérieure indique la radioactivité de 1 g de plasma exprimée en pour-cent de la dose injectée, et le chiffre de la rangée inférieure, la radioactivité liée aux protéines exprimée en pour-cent de la radioactivité totale du plasma.

Temps après injection.	Numéros des animaux. 2 305.	2 511.	2 514.	2 302.	2 501.	2 509.	Moyennes.
48 h.....	0,00039	0,00037	0,00089	0,00048	0,00026	0,00040	0,00046
	40,7	51,8	35	52,7	40,6	50,5	45 ± 3
72 h.....	0,00020	0,00029	0,00044	0,00029	0,00026	–	0,00029
	63	67	69	71	35	–	61 ± 6,7
96 h.....	0,00020	0,00025	0,00036	–	0,00015	–	0,00024
	69	65	73	–	68	–	69 ± 1,4
6 jours ..	0,00015	0,00025	0,00037	–	–	–	0,00024
	68	59	63	–	–	–	63 ± 2,6

2. *Fixation du radio-iode par la thyroïde* (tableau II) :

Temps après injection (h).	N° Canard.	Poids 2 thyr.	Poids 2 thyr. (mg par g de poids corp.).	^{131}I % dose dans 2 thyr. (%).	^{131}I % dose dans 100 mg thyr. (%).	Rapport activité $\frac{100\text{ mg thyr.}}{100\text{ mg plasma.}}$
48....	2 509	147,7	0,044	11	7,4	174 160
72....	2 302	118,2	0,041	9,8	8,3	296 400
96....	2 501	223	0,070	22	9,9	636 363

3. *Synthèses iodées effectuées par la thyroïde* (tableau III). — L'étude chromatographique des hydrolysats thyroïdiens a été effectuée en butanol-acétique et en butanol-ammoniaque. Elle met en évidence, 48 h après

Temps après injection (h).	N° Canard.	% iode.	% monoiodotyrosine.	% diiodotyrosine.	% thyroxine.	% triiodothyronine.
48..........	2 509	6,7	12,8	54,9	4	traces
72..........	2 302	4,6	13,9	59,2	7,6	1,1
96..........	2 501	5,5	4,2	66,4	1	4,4

(Chaque chiffre exprime l'activité des différentes zones du chromatogramme évaluée en % de l'activité totale. L'étude quantitative des chromatogrammes a été réalisée après découpage en bandes de 1 cm et comptage au scintillateur.)

l'injection d'iode, la présence des composés déjà décrits chez d'autres Vertébrés : iode, monoiodotyrosine, diiodotyrosine, triiodothyronine et

thyroxine. Ces substances sont identifiées par leur R_f et la position des taches obtenues sur les radio-autogrammes, par rapport aux taches des substances de référence révélées par la ninhydrine sur les chromatogrammes.

De l'examen de ces premiers résultats on peut dégager quelques traits caractéristiques du fonctionnement thyroïdien chez le Canard ♂ à cette époque de l'année.

1° L'excrétion par la glande des hormones thyroïdiennes — appréciée par la mesure du taux de la radioactivité des protéines plasmatiques rapportée à la radioactivité totale du plasma — semble être très importante dès 24 h et augmenter pendant plusieurs jours après l'injection. Cependant, la radioactivité plasmatique, déjà particulièrement basse 48 h après l'injection, diminue assez fortement ensuite. D'autre part, si l'on considère la radioactivité liée aux protéines dans 1 g de plasma, on constate que cette valeur diminue très faiblement entre 48 h et 6 jours après l'injection. La disparition rapide de la radioactivité de la fraction inorganique du plasma semble donc responsable de l'augmentation du taux relatif de la radioactivité de la fraction organique dans les jours qui suivent l'injection.

2° La fixation thyroïdienne semble varier peu à partir du premier prélèvement effectué à 48 h, si l'on considère la fraction de la dose fixée par 100 mg de thyroïde. Le taux de fixation par la glande entière semble d'importance moyenne. Notons que nos animaux reçoivent un régime standard qui n'est pas carencé en iode. Le pouvoir de concentration de la thyroïde par rapport au plasma est considérable, étant donné la valeur très basse de la radioactivité plasmatique.

3° Les synthèses thyroïdiennes sont comparables qualitativement à celles des autres Vertébrés. En particulier, nous mettons en évidence la présence de triiodothyronine. Cette hormone mise en évidence chez le Rat ([3]), puis retrouvée chez divers Mammifères, a été signalée récemment chez les Oiseaux (Poulet) ([4]). On remarquera la faible proportion de l'iode ionique intrathyroïdien et l'importance quantitative de la diiodotyrosine par rapport à la monoiodotyrosine, ce qui semble indiquer une biosynthèse active si l'on s'en réfère aux résultats connus chez le Rat ([5]). La faible proportion intrathyroïdienne des hormones, jointe à la valeur élevée du taux des protéines marquées plasmatiques, incline à penser à une excrétion très rapide de ces hormones par la glande.

Dans l'ensemble, il semble qu'on puisse conclure de cette étude préliminaire que la thyroïde du Canard, étudiée en juillet 1958, présente une forte activité caractérisée par un pouvoir de concentration élevé par rapport au plasma, un taux élevé de l'activité des protéines plasmatiques et des synthèses thyroïdiennes importantes.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Vignon, biologiste adjointe du C. N. R. S..

(2) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *Methods of biochemical Analysis*, 1, 1954, p. 243.

(3) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *C. R. Soc. Biol.*, **146**, 1952, p. 1474.

(4) C. J. Shellabarger et R. Pitt-Rivers, *Nature*, **181**, 1958, p. 546.

(5) J. Roche, G. H. Deltour, R. Michel et E. Velex, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 270.

(Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Fixation obtenue au laboratoire des larves de quelques Serpuliens (Annélides polychètes) du lac de Tunis.* Note (*) de Mme **Simone Vuillemin**, présentée par M. Louis Fage.

Les trochophores de *Mercierella enigmatica* Fauvel, dont F. Rullier (1) a suivi le développement, sont obtenues par fécondation artificielle au bout de 15 à 18 h à la température de 18-20° en hiver. En été, elles sont obtenues en 7 h (29-31°). Huit jours après la fécondation, leur hyposphère s'est allongée et sa segmentation amorcée. Les soies des trois paires de sétigères thoraciques, tout en étant encore dans les tissus, sont visibles ainsi que les uncini d'une dernière paire de sétigères. Au bout d'une dizaine de jours, deux lobes branchiaux apparaissent dorsalement de chaque côté de l'épisphère tandis que les larves prospectent lentement le fond du cristallisoir. Au fur et à mesure que des groupes de cils sont rejetés des couronnes ciliaires, les larves se déplacent plus lourdement au-dessus du fond. Après avoir fait du « rase-motte » pendant une douzaine d'heures, les larves tombent sur le fond, la face ventrale contre le verre. Elles rampent très lentement parmi des diatomées sur un film bactérien, ayant perdu la presque totalité des cils des prototroches. La présence de micro-organismes sur le fond est nécessaire à leur fixation, comme l'a remarqué Knight-Jones (2) chez les Spirorbes.

Les cils apicaux disparaissent à leur tour. Des filaments mucoprotéiques sont émis dorsalement par une paire de cellules latérales situées entre les 1er et 2e sétigères. Ces filaments qui s'enchevêtrent jalonnent le corps de la larve, le recouvrant partiellement à son extrémité postérieure. Les uncini de la 4e paire de sétigères placés à l'extrémité d'une expansion latérale très mobile du corps s'accrochent à ces amas de filaments et maintiennent les larves dans un état de quasi-immobilité, face ventrale contre le fond. Au cours de cette phase, la métamorphose se poursuit. Un 3e lobe branchial se développe ventralement en avant entre les précédents. L'épisphère représentée par un « rostre » comme chez *Salmacina Dysteri* (3) disparaît par métamorphose catastrophique. La bouche et l'anus deviennent terminaux. Sous leur arceau de filaments mucoprotéiques placé au niveau des 2e et 3e sétigères et dont des prolongements

latéraux s'étendent jusqu'au voisinage des uncini de la 4e paire de sétigères, les larves se retournent, présentant leur face dorsale contre le fond. Un tube muqueux transparent, en forme de gouttière, s'étend au-dessus des trois paires de sétigères antérieurs et constitue la matrice du premier tube calcaire. La larve se contracte et s'étire à l'intérieur de ce tube muqueux toujours retenue par les uncini des 4e sétigères.

Deux énormes glandes péristomiales, les glandes sécrétrices du calcaire — étudiées par Swan (4) chez l'adulte et revues par Vovelle (5) — se mettent à fonctionner vers le dixième jour à 29°. La déposition du calcaire sur la partie antérieure du tube muqueux est discontinue, désordonnée au début. Une gouttière calcaire dissimule ensuite la partie médiane du corps de l'annélide. La construction du tube se poursuit et, lorsqu'il est aussi long que la larve, nous pouvons distinguer les stades successifs de sa formation : un amas initial de filaments mucoprotéiques encombré de diatomées, un tube muqueux en gouttière, un tube calcaire de même forme. Ce dernier débutant par des plages calcaires qui laissent apparaître entre elles un support organique, présente ensuite sur une certaine longueur un aspect uniformément grenu avant de se montrer finement ridé. Si, au stade de la fixation, la métatrochophore s'accroche par les uncini de la 4e paire de sétigères au-dessus d'un amas de filaments mucoprotéiques, la larve édifie un tube calcaire cylindrique. Un tel tube, à partie initiale « membraneuse », a été remarqué par F. Rullier parmi les *Mercierella* récemment fixées sur des lames immergées dans le canal de Caen à la mer.

En ce qui concerne *Hydroides uncinata* (Philippi) et *Hydroides norvegica* (Gunnerus) dont les trochophores sont formées au bout d'une vingtaine d'heures à 26°, les processus de la fixation sont semblables à ceux de *Mercierella.* Pour avoir observé occasionnellement des larves de *Pomatoceros* fixées au substratum par leur partie postérieure, Segrove (6) pense qu'il est possible que la vésicule anale joue un rôle dans la fixation des larves. Le comportement des métatrochophores de *Mercierella* et des *Hydroides* à ce stade révèle que seuls les deux uncini de chacun des derniers sétigères participent à la fixation. Contrairement à *Pomatoceros triqueter* (6), (7), les trois serpulinés du lac de Tunis auxquels nous pouvons joindre *Spirorbis corrugatus* (Montagu) possèdent, au moment de la fixation, des rudiments branchiaux et subissent une métamorphose cataclysmique. Leurs tubes sont fixés dans toutes les directions sur le fond du cristallisoir, de préférence à la périphérie comme ceux d'*Hydroides dianthus* (8). Ce n'est que quelques jours après la fixation que les tubes, dont la croissance est rapide, s'orientent vers la lumière. En effet, les serpules présentent un phototropisme positif après leur fixation, alors que, jusqu'à ce stade leurs larves, photonégatives, sont attirées comme celles de *Pomatoceros* (9) par les surfaces sombres.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) F. Rullier, *Vie et Milieu, Bull. Lab. Arago*, 6, 1955, p. 225.
(2) E. W. Knight-Jones, *J. Mar. Biol. Ass.*, 30, 1951, p. 20.
(3) A. Giard, *Comptes rendus*, 82, 1876, p. 285.
(4) E. F. Swan, *J. Morp. Philadelphia*, 86, 1950, p. 285,
(5) J. Vovelle, *Bull. Lab. Mar. de Dinard*, 42, 1956, p. 10.
(6) F. Segrove, *Quart. J. Micr. Sc.*, 82, 1941, p. 467.
(7) B. Foyn et I. Gjoen, *Nytt. Magasin for zoologi Oslo*, 2, 1954, p. 73.
(8) C. Zeleny, *Biol. Bull.*, 1905, p. 308.
(9) C. Dons, K. *Norske Vidensk Selsk Forth Trondheim*, 1943.

(*Institut des Hautes Études, Tunis.*)

BIOLOGIE. — *Le vieillissement du pollen emmagasiné par les Abeilles et de la gelée royale*. Note de MM. **Rémy Chauvin** et **Pierre Lavie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le pollen récolté par les Abeilles et entreposé dans leurs rayons présente une forte activité antibiotique et hyperglycémiante (sur la Souris). Le pollen très frais ne présente ni l'une ni l'autre. La gelée royale qui vient d'être sécrétée, est antibiotique mais ne le reste pas longtemps dans les conditions du laboratoire.

Au cours de travaux antérieurement publiés, nous avons traité du pouvoir antibiotique du pollen [Chauvin et Lavie (1)] et l'un de nous a signalé, dans la même substance, un facteur hyperglycémiant pour la Souris [Chauvin (2)]. De nombreux auteurs enfin ont décrit la capacité antibiotique de la gelée royale.

Or, si le pollen est prélevé dans les pièges tendus à l'entrée de la ruche, dès que les Abeilles viennent de l'abandonner, et conservé à la glacière à —35° C, puis soumis à l'extraction alcoolique en vue de mesurer son pouvoir antibiotique sur *B. subtilis* (souche Caron), il ne contient que peu d'unités (U : 1,26). Mais si le même pollen, en l'espèce pollen de *Castanea* considéré comme très actif, est stocké pendant huit jours par les Abeilles dans leurs alvéoles, il contient trois fois plus d'unités. Notons toutefois que cette variation ne s'observe qu'à l'égard de *subtilis*, et non à celui de *Proteus vulgaris*; en ce qui concerne cette dernière espèce, les extraits de pollen sont plus actifs que sur *subtilis*, et le *restent sans augmentation* au cours du stockage. Par contre, sur *Bacillus alvei* (agent de la loque européenne) l'augmentation d'activité au cours du stockage est de plus du double. L'augmentation se maintient (en se ralentissant toutefois) pendant plusieurs mois, semble-t-il, à la glacière ou même à la température ordinaire. Il se peut qu'elle soit due à l'accroissement considérable et bien connu du taux en acide lactique dans les pollens, au cours du

stockage, surtout s'ils ont été conservés dans les rayons. Mais cette interprétation ne nous paraît pas entièrement satisfaisante.

D'autre part, l'*extrait albumineux de pollen* très frais préparé dès la chute des pelotes dans le piège à pollen, n'est pas hyperglycémiant même s'il provient de plantes dont le pollen est connu comme hyperglycémiant (Chauvin, 1957). Mais si la suspension de précipité albumineux est laissée six à sept jours à $+1°$, elle devient capable d'induire chez les Souris une nette hyperglycémie.

L'un de nous [Chauvin (2)] a montré que les solutions fraîchement préparées de *gelée royale* n'étaient pas hyperglycémiantes pour la Souris (administration par voie sous-cutanée) mais le devenaient après un « vieillissement » de quelques jours à la glacière. D'autre part, la gelée est aussi antibiotique et cela a été constaté par de nombreux auteurs, qui ne sont pas toujours d'accord sur les souches dont la croissance est effectivement arrêtée par cette substance. Nous avons obtenu nous-mêmes les résultats suivants :

a. Action très nette sur *Salmonella gallinarum*, *Coli* Delbrück, *Proteus* X-19, *Proteus* V, *Proteus vulgaris*, *B. subtilis* Caron;

b. Action moins forte sur *S. pullorum* (3 souches), *Salmonella* Dublin n° 7-54, *Escherichia coli* (4 souches), *Coli* 36;

c. Action nulle sur *Salmonella* Dublin (nos 5-54 et 4-54), *Escherichia coli* (5 autres souches) *coli* Bordet, *B. pyocyaneus* (nos 3, 4, 5).

Mais la valeur antibiotique de la gelée ou de ses solutions varie beaucoup, bien qu'assez irrégulièrement, avec le *vieillissement du produit*, et c'est ce qui explique peut-être les résultats divergents des auteurs. A la température ordinaire, lorsqu'on fait des solutions de gelée d'âge différent *et qu'on les essaie aussitôt* sur *B. subtilis*, on constate que la gelée n'est active que le premier jour de sa récolte. Elle est inactive le lendemain; le troisième jour apparaît une faible activité (22 unités contre 43 le jour de la récolte) qui ne se maintient pas au-delà d'un jour. Dans le cas d'une solution aqueuse, *non plus essayée aussitôt, mais conservée à* 0°, l'action antibiotique qui correspond à 43 unités le premier jour, passe à 53 unités le 11e, à 35 le 16e, pour s'annuler le 19e. Dans les conditions qui sont celles de la ruche toutefois, le pouvoir antibiotique de la gelée doit jouer un certain rôle, car elle est dégorgée par les Abeilles nourrices toutes les 2 ou 3 mn [Kuwabara, 1947 (3)], si bien qu'on peut la considérer perpétuellement comme fraîche. Rappelons que ces modifications progressives des propriétés de la gelée ont été retrouvées, d'une part par Goillot (4) au cours de mesures électriques, par Weaver (5) qui ne peut élever des reines *in vitro* en obtenant le plein développement des ovaires si la gelée n'est pas renouvelée toutes les 2 h, et enfin par Dixon et Shuel (6) qui trouvent que l'absorption

d'oxygène mesurée au ludion ne peut être mise en évidence qu'avec de la gelée très fraîche.

Conclusion. — La comparaison de ces faits observés à la fois sur la gelée et le pollen suggèrent une très proche parenté des substances actives dans l'un et dans l'autre. Il paraît assez probable que l'organisme de la nourrice ne modifie les substances nutritives qu'elle emprunte au pollen que dans une assez faible mesure. Il n'est pas étonnant de constater les modifications de substances organiques humides placées dans le milieu tiède de la ruche; il est plus curieux de remarquer que le facteur antibiotique qui peut être intéressant pour l'élevage des larves est présent, malgré son instabilité, à cause du dégorgement quasi continu de gelée par les ouvrières. Quant au pollen, son pouvoir antibiotique, une fois apparu, demeure stable pendant de très longues périodes, même dans l'atmosphère si particulière de la ruche.

(1) Chauvin et Lavie, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 523.
(2) R. Chauvin, *Rev. Pathol. Gen.*, 687, 1957, p. 681-723.
(3) M. Kuwabara, *J. Fac. Sc. Univ. Hokkaido*, 9, 1947, p. 359-381.
(4) Ch. Goillot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1083.
(5) N. Weaver, *Science*, 121, 1955, p. 509.
(6) S. E. Shuel Dixon, *R. W. Can. J. Zool.*, 36, 1958.

BIOLOGIE DES ABEILLES. — *La séquestration naturelle des jeunes reines d'abeilles.*

Note de M. **Pierre-Jean Prost**, présentée par M. Émile Roubaud.

Des observations directes effectuées dans les ruches, avant l'essaimage secondaire, font ressortir que la première reine née inhibe, par sa présence, la sortie de ses sœurs hors de leurs alvéoles, où elles attendent son départ. Dans le cas où la première née ne peut quitter la colonie, ses sœurs demeurenl indéfiniment séquestrées.

La présence simultanée de plusieurs reines, femelles ou mères, dans une colonie d'abeilles constitue un phénomène passager ou anormal.

Les apiculteurs savent, pour l'avoir vérifié à maintes reprises, que la cohabitation des reines se termine à brève échéance. Tantôt une série de duels aboutit à la victoire de l'une des antagonistes et à la mort des autres, tantôt l'essaimage sépare de la souche une, deux ou trois boutures naturelles appelées essaims, munies chacune d'au moins une femelle. La vieille reine accompagne le premier essaim, des jeunes reines partent avec les jetons suivants.

Une quinzaine de jours s'écoulent entre le départ du premier essaim et celui du dernier. Dans l'intervalle des envols, les jeunes reines attendent dans la ruche une en liberté, les autres, selon Maeterlinck, von Frisch, Khalifman, etc., encore enfermées dans leur alvéole. L'appel des captives,

chant des reines pour les apiculteurs, annonce le départ prochain des essaims à reine vierge dits « essaims de chant ».

Depuis une dizaine d'années, nous avons, à différentes reprises, observé, dans des colonies de race noire (*Apis mellifica*), la coexistence de reines dans des circonstances non signalées jusqu'à présent.

1. Observation :

Le 25 avril 1948 une ruche forte tente d'essaimer. Sa reine, marquée depuis un an et à ailes raccourcies, ne peut pas partir; les ouvrières tourbillonnent dans l'air pendant quelques minutes, puis reviennent à la ruche.

Deux jours après, à midi, l'essaim sort à nouveau. La mère essaie de l'accompagner, mais tombe à terre, à quelques mètres du trou de vol. Nous la ramassons et l'isolons : les abeilles rejoignent la souche.

Dans la ruche, nous voyons une vingtaine de cellules royales operculées faisant prévoir, si nous n'intervenons pas, la naissance de jeunes reines, suivie d'un nouvel essaimage.

Ce même jour, 27 avril, à 14 h, nous prélevons dans la ruche 1500 g d'abeilles pour former, avec la vieille reine, un essain nu. Puis nous divisons la population, amoidrie par cette ponction et orpheline, en deux lots équivalents en ce qui concerne cadres, couvain et cellules royales.

Les abeilles du premier lot, emportées aussitôt à 300 m, resteront enfermées pendant 2 jours. Le second lot demeure à l'emplacement de la souche. En principe chacune de ces deux parties deviendra une colonie organisée.

Le 15 mai, soit 18 jours après le prélèvement d'abeilles et la division, le lot déplacé contient des larves de 3 jours. Sa reine, que nous voyons, pond depuis 6 jours (un œuf demande, en effet, 3 jours pour éclore).

Dans l'autre lot, où aucun œuf n'est visible, nous constatons, avec surprise, la *persistance des cellules royales*. Mieux encore, des appels caractéristiques signalent une reine vivante dans chaque alvéole. De plus, l'opercule déchiré de chaque cellule royale laisse voir une reine prisonnière qui se démène *sans chercher à sortir*, malgré l'ouverture suffisante des cellules. Sur les rayons, une femelle probablement vierge, se promène librement.

Les apiculteurs et les biologistes admettent que le départ d'un essaim primaire coïncide avec l'operculation des premières cellules royales et que la reine sort 7 jours et demi après la fermeture de son berceau.

L'operculation des cellules qui nous intéressent a été constatée le 27 avril, mais elle remonte peut-être au 25 avril, date de la première tentative de départ d'un essaim. Quoi qu'il en soit, la reine libre vue le 15 mai a dû naître entre le 2 et le 4 mai, c'est-à-dire depuis 11 à 13 jours.

Au même âge et dans les mêmes conditions météorologiques favorables, une femelle bien constituée doit être, ou partie avec un essaim, ou fécondée et pondeuse comme la reine du premier lot, ou en instance d'accouplement. De toute manière, les cellules royales de surplus, devenues sans objet, devraient être détruites. Or nous avons constaté le contraire, c'est-à-dire *la persistance de cellules royales* et, ce qui est plus curieux encore, *de reines vivantes* sous les opercules déchirés.

Nous décidons d'employer les reines de surplus. Dans ce but nous fermons la ruchette, nous emportons l'unique reine libre du second lot, puis nous revenons près de la colonie. Notre absence a duré 10 mn environ. Ce court moment a suffi aux prisonnières pour sortir de leurs cellules. 7 reines sont déjà libres quand nous ouvrons à nouveau la ruchette. D'autres, sans l'aide d'ouvrières, se dégagent des alvéoles où, un quart d'heure plus tôt, elles paraissaient captives.

2. Résumé d'autres observations (1947-1958). — Nous avons noté :

1° l'éclosion, à la suite d'un élevage naturel ou provoqué, d'une reine libre qui *tolère* les cellules royales operculées;

2° la séquestration des jeunes reines dans les alvéoles intacts ou ébréchés;

3° la sortie spontanée des captives dès l'éloignement de la femelle libre;

4° l'indifférence des ouvrières, leur acceptation de la première reine née et leur respect des femelles cloîtrées.

Interprétation. — La constatation, quoique rare, des faits signalés, la répétition de leurs particularités saillantes, leur analogie partielle avec la préparation à l'essaimage secondaire, nous suggèrent l'interprétation suivante :

Avant un essaimage secondaire la première reine née inhibe, par sa présence, la sortie de ses sœurs hors de leur alvéole, jusqu'à son départ avec les premières ouvrières de l'essaim. Sitôt la souveraine envolée, les prisonnières quittent leur cellule; les unes partent avec l'essaim secondaire, les autres restent dans la ruche.

Mais si l'aînée des reines présente une infirmité, visible ou cachée, qui interdit son départ, le comportement des habitantes de la colonie ne se modifie pas pour autant. Les ouvrières, passives, respectent leur souveraine anormale tandis que les autres reines, cloîtrées, attendent un départ impossible.

La femelle infirme, pour une cause quelconque, artificielle au besoin quitte-t-elle la ruche, les reines prisonnières sortent aussitôt, assurant ainsi la pérennité de la souche.

Conclusion. — L'instinct qui pousse une reine d'abeilles à tuer ses rivales est considéré comme essentiel à l'évolution d'une colonie.

Pourtant, il est un cas où une reine ne tue pas ses sœurs.

Les auteurs les plus récents admettent qu'après le départ de la vieille reine à la tête d'un groupe d'abeilles et avant l'envol d'un nouvel essaim, la première née des jeunes reines empêche ses sœurs de sortir de leur cellule.

Nos observations, en accord avec ce fait, ont porté sur des colonies dont la première née des reines ne s'était pas envolée, soit à cause d'une infirmité, soit pour une autre raison. Elles confirment bien la réalité de la *séquestration naturelle*, dispositif de sécurité qui soustrait les reines au berceau à l'aiguillon de leur aînée.

Mais elles nous apprennent, de plus, que si, pour une cause quelconque, la première née des reines ne peut s'envoler, la séquestration bloque alors la colonie dans une situation apparemment sans issue, si l'apiculteur n'intervient pas.

BIOLOGIE MARINE. — *Comparaison de la fertilité élémentaire entre l'Atlantique tropical africain, l'Océan Indien et la Méditerranée.* Note de M. **Francis Bernard**, présentée par M. Louis Fage.

L'Atlantique au large du Sénégal, de 0 à 1000 m, est 3 à 4 fois plus riche en Unicellulaires que l'Océan Indien central et 5 fois plus riche que la Méditerranée vers l'Algérie. Celle-ci l'est 12 fois plus que les parages de Monaco. Les Flagellés calcaires (surtout *Coccolithus*) font 60 à 95 % du volume de plancton végétal par litre dans toutes ces mers chaudes.

L'occasion nous a été donnée de compter les Unicellulaires et Myxophycées, par sédimentation de l'eau fixée au formol neutre, dans les cinq régions marines suivantes :

Atlantique tropical, de 17 à 20° W et de 10 à 23° N (parages du Sénégal et de la Mauritanie, 10 stations effectuées en avril-mai 1936 par le *Président Théodore Tissier*) (1); Océan Indien, de 54 à 76° E et de 7° N 19° S (zones occidentale et centrale, 16 stations effectuées de novembre 1955 à février 1936 par le *Norsel*, étudiées hydrologiquement par MM. Lacombe et Tchernia (2); Méditerranée au large de Monaco, 92 stations étudiées par moi en 1937-1938 (3); Parages de l'Algérie occidentale, d'Oran à Bougie : 73 stations effectuées par divers navires, de 1946 à 1953 (4); Méditerranée orientale, très au large des côtes, de Sicile vers la Crête et la Grèce : 14 stations de la *Calypso* en juillet 1955.

Le total des cellules par millilitre est représenté sur la figure. En Méditerranée, on a employé seulement les résultats de la saison chaude (mai à octobre) pour qu'ils soient plus comparables à ceux des océans tropicaux, dont la température de surface allait de 17°,7 à 30°,63 dans les échantillons étudiés. Pour l'Atlantique oriental, les données certaines manquent en dessous de 400 m. En effet, les milliers de prises d'eau examinées par Hentschel (1936) (5) ont été dosées par centrifugation, ce qui fait perdre une proportion de cellules parfois forte. En multipliant par 3 les nombres moyens de cet auteur, on obtient, à titre hypothétique, les valeurs tracées en traits interrompus sur notre figure.

On remarquera, dans toutes les mers chaudes, un maximum de fertilité en moyenne profondeur : vers 50 m au large du Sénégal, vers 200 m dans l'Océan Indien, vers 400 m au large de l'Algérie et en Méditerranée orientale.

La surface même est presque toujours plus pauvre, non seulement à cause de l'éclairement solaire excessif, mais aussi en raison des pluies et des apports trop fréquents de sable éolien et détritus par les vents.

A 1000 m, la fertilité dans l'Océan Indien et en Méditerranée est du même ordre qu'à 100 m, c'est-à-dire deux à trois fois plus faible que le maximum local observé. La décroissance du nombre de cellules par litre

est donc peu accusée quand la profondeur augmente, chose due avant tout à l'abondance des palmellas de *Coccolithus fragilis* Lohm. dans les eaux sans lumière. Pour l'Atlantique tropical, nous ne disposons, de 1 000 à 3 000 m, que des chiffres d'Hentschel, relativement très faibles. Ils seront à revoir à l'occasion de futures croisières.

Prof. m.	Atlantique tropical, vers le Sénégal (cellules par ml.)	Océan Indien	Algérie	Méditerranée orientale	Monaco
0	3740	666	1076	391	98
50	4772	996	872	562	87
100	2850	686	910	525	36
200	2400	1778	1080	423	29
300	3000	1103	678	574	33
400	3400	834	1220	953	38
500	?	857	640	569	25
600	?	1242	583	542	22
700	?		595	513	24
1000	?	735	537	507	27

Dans l'ensemble, le Sud méditerranéen apparaît assez riche, n'ayant qu'un quart de Flagellés en moins par rapport aux mêmes niveaux de l'Océan Indien. Il n'en est pas de même à Monaco : en raison de la rareté des phosphates en surface, la fertilité tombe ici à 1/12e de celle observée vers l'Algérie.

Qualitativement, *toutes* les eaux ainsi dosées ont une prépondérance incontestable de Coccolithophorides, déjà manifeste quant aux nombres de cellules mais encore plus nette volumétriquement. Par rapport au nombre total d'éléments (cellules vraies plus individus de *Nostoc*), il y a de 35 à 72 % de Flagellés calcaires, avec minimum à 100 m près de l'Algérie (à cause de la richesse locale en *Exuviella* et *Nostoc*) et maximum à 350 m au large du Sénégal. Là où l'irradiation solaire de surface est intense, les Flagellés calcaires sont avant tout représentés par *Coccolithus fragilis* Lohm., faisant au moins 65 % et souvent 95 % du volume de ce groupe. A Monaco et Toulon, où l'énergie solaire paraît deux à cinq fois plus faible qu'en Algérie, les *Coccolithus* diminuent et d'autres Calcioflagellés (*Syracosphæra*, *Corisphæra*, etc.) deviennent communs à tous les niveaux.

Pour terminer, il n'est pas sans intérêt de confronter nos résultats avec ceux obtenus pour la photosynthèse chlorophyllienne par Steemann-Nielsen [6] dans des régions comparables aux nôtres, et par Brouardel et Rinck [7] au large de Monaco, ces auteurs ayant employé la méthode au carbone radioactif ^{14}C.

TABLEAU I.

Comparaison du ^{14}C assimilé (milligrammes par mètre cube et par heure). Dans les océans, moyennes de 14 stations de la Galathea *(Steemann-Nielsen).*

Profondeur (m).	Atlantique au large du Sénégal.	Océan Indien central.	Monaco (juillet) (Brouardel).	Rapports: Atlantique / Océan Indien.	Rapports: Océan Indien / Monaco.
0	0,72	0,27	0,075	2,7	3,6
40	0,916	0,46	0,017	2,0	27
80	0,405	0,347	0,004	1,2	87

Un second tableau compare les mêmes régions en ce qui concerne le nombre de cellules par millilitre :

TABLEAU II.

Nombre total d'éléments (cellules flagellées, spores et palmellas de Coccolithus, Nostoc) *par millilitre.*

Profondeur (m).	Atlantique au large du Sénégal.	Océan Indien central.	Algérie Occidentale (été).	Monaco (été).	Rapports: Atlantique / Océan Indien.	Rapports: Océan Indien / Monaco.
0	3 740	666	1 076	98	5,6	6,7
50	4 772	996	872	87	4,8	11,4
400 (350 pour l'Atlantique et Monaco)	3 400	834	1 220	38	4,1	22

Ainsi, en zones tropicales, et pour la surface vers Monaco, les rapports de fertilité basés sur les nombres de cellules sont deux à quatre fois plus élevés que les rapports de photosynthèse. En profondeur à Monaco, on voit la faiblesse de la photosynthèse, attribuable à l'énergie solaire locale nettement réduite.

Tout se passe donc comme s'il y avait, en mers chaudes, 50 à 80 % des représentants du phytoplancton intervenant peu ou pas dans la synthèse chlorophyllienne journalière. Ce fait est assez connu chez les Péridiniens et les *Nostoc* pour qu'il soit inutile d'insister. En ce qui concerne les *Coccolithus* dominants, leur physiologie au-dessous de 200 m est certainement hétérotrophe; j'en ai souvent vu des stades gélatineux palmelloïdes fixés sur des cadavres planctoniques, où ils se nourrissent probablement de Bactéries. Même dans la couche euphotique, rien ne prouve, jusqu'à nouvel ordre, que tous les *Coccolithus* emploient l'énergie solaire et leur culture

est un problème capital à résoudre si l'on veut mieux comprendre les mers chaudes.

(1) *Rev. Trav. Office des Pêches*, **10**, n° 39, 1937.
(2) *Bull. Comité Central Océan.*, **10**, 1958, p. 3.
(3) *Ann. Inst. Océan.*, 1938, p. 17.
(4) *Ibid.*, 1956, p. 31.
(5) *Wiss. Exp.* « *Meteor* », **2**, Berlin, 1936.
(6) *Galathea Report*, **1**, 1957.
(7) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1797.

BIOPHYSIQUE. — *Le Cycle biochimique que décrivent les pigments rétiniens sous l'action de la lumière est-il déterminé par le caractère semi-conducteur de leur fraction protéique?.* Note de MM. **Pierre Douzou**, **Charles Jaulmes**, **Jacques Mondy** et Mme **Simonne Richard**, présentée par M. Robert Courrier.

Les « particularités électroniques » du tissu rétinien (1) et notamment les variations de conductivité qui affectent celui-ci au cours et à l'issue de l'absorption de la lumière nous ont incités à effectuer de semblables mesures sur les pigments isolés ainsi que sur les cônes et les bâtonnets qui leur servent de support. Les résultats obtenus et que nous publierons ultérieurement, parce que ne pouvant être interprétés qu'à la faveur d'expériences du type de celles qu'on va rapporter, tendent à désigner les fractions protéiques comme des voies d'accès, de transit ou de stockage des électrons mis en jeu au cours du cycle que décrivent les pigments.

Rappelons que la Rhodopsine constitue un système quantique unique réunissant un groupement prosthétique et une fraction protéique qui subit, du fait de l'absorption de la lumière, des modifications de couleur, donc de structure (2), une altération du mode de liaison (3), puis une dissociation (4), partiellement réversible *in vitro* (5).

C'est dans le but d'établir les conditions physiques pouvant présider à ce cycle qu'ont été entreprises les expériences suivantes :

Au lieu de pousser l'extraction des pigments jusqu'à son terme (6), opération qui nécessite l'adjonction de digitonine (7) ou de sels d'ammonium quaternaires (8), on s'est arrêté au stade où l'on recueille les cônes et les bâtonnets. Concentrés en culots de centrifugation, ils ont été étalés sous forme de disques sur lames de mica et expérimentés soit hydratés, soit desséchés sous vide. L'examen microscopique, la coloration, les caractères optiques et la photosensibilité de telles préparations démontrent leur richesse en pourpre rétinien.

1. Les « disques » préalablement desséchés sous vide et portés à une

température de — 180° C sont décolorés par illumination en lumière blanche (tube de 500 W, fonctionnant durant 30 s et à 30 cm de l'objet). La restauration de la coloration, habituellement très partielle (10 à 15 % pour des pigments en suspension), devient totale lorsque les échantillons ont été dégazés au préalable et sont maintenus sous azote.

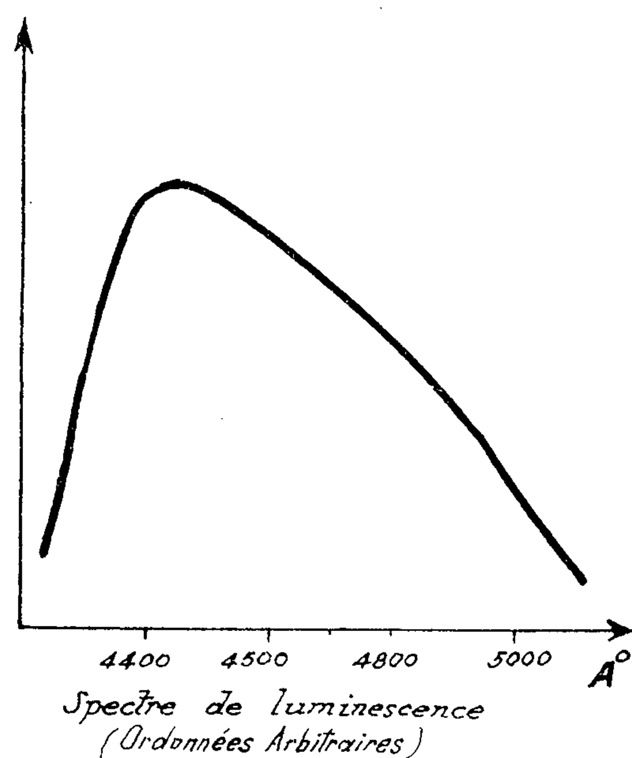


Fig. 1.

2. Les disques non déshydratés subissent une décoloration définitive lorsqu'on les illumine à la température normale et en présence d'oxygène.

Des préparations décolorées dans ces conditions ont été immergées dans un bain d'azote liquide et soumises à l'action de radiations ultraviolettes émises par une source à haute tension et basse pression : les préparations initialement blanc livide, émettent une phosphorescence bleu outre-mer (correspondant à la bande d'émission de la figure 1), d'une vie moyenne de 40 s environ et dont l'intensité est sensiblement fonction de la durée de l'irradiation (*fig.* 2).

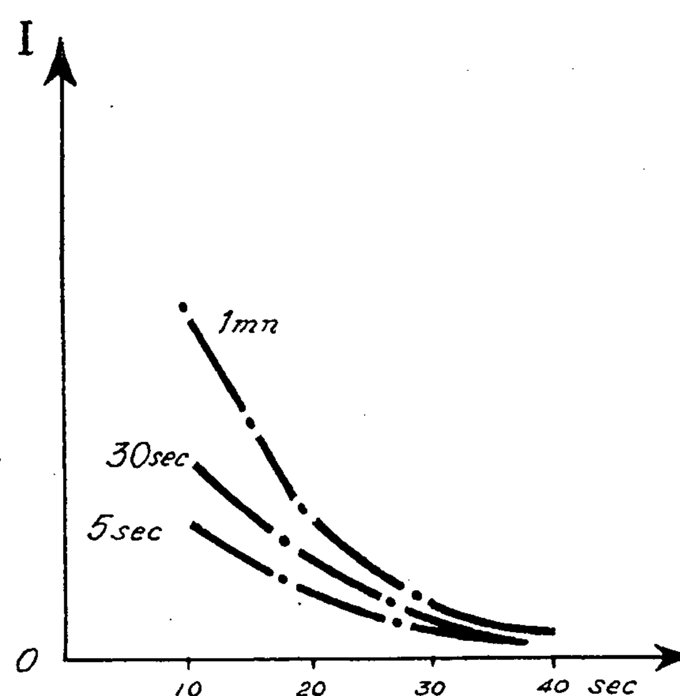
Simultanément, et tant que dure la luminescence, les préparations développent une coloration pourpre intense qui fait ensuite place à une coloration rouge orangé, stable à la température normale et à l'abri de la lumière. Il s'agit là d'une restauration partielle des pigments, puisque cette coloration possède les caractères optiques, la photosensibilité et la thermolabilité spécifiques de ceux-ci.

3. Pour que cette recoloration soit intense et se rapproche autant que possible de celle d'un témoin, il faut et il suffit que les réactions qui engendrent son apparition s'effectuent sous azote liquide, c'est-à-dire à basse température et en l'absence d'oxygène. Sous atmosphère d'oxygène la luminescence et la coloration consécutives à l'irradiation ultraviolette s'atténuent et peuvent même ne plus apparaître.

Ainsi se confirme la compétition qui oppose l'oxygène et le groupement prosthétique lorsque ce dernier tendrait à accomplir le « cycle biochimique » dévolu aux pigments.

Les expériences ci-dessus appellent les commentaires suivants :

1° La photo-luminescence signifie, on le sait, qu'à l'issue de la création de paires « électron-trou » (9), les électrons libérés migrent à travers le réseau jusqu'à ce qu'ils rencontrent un « trou » et s'y recombinent avec émission de lumière (10). Les hypothèses sur le rôle semi-conducteur des fractions protéiques, suggérées par les expériences de photoconductivité, se trouveraient ainsi confirmées;



Enregistrement de la luminescence en fonction de la durée de l'irradiation.
Fig. 2.

2° La coloration simultanée des échantillons (qui correspond à une restauration des pigments) pourrait être ainsi attribuée à la constitution de centres d'absorption analogues aux centres F engendrés sur la surface des semi-conducteurs (11) à partir de molécules qu'on assimile dès lors à des défauts de structure (12);

3° Cette suggestion identifie le cycle biochimique des pigments à des processus de photo-désorption et d'adsorption chimique qu'il convient d'étudier en utilisant par exemple l'oxygène dont on a déjà pu apprécier l'influence sur ce cycle.

Le mécanisme physicochimique en faveur duquel on vient d'énoncer les premiers arguments doit affecter constamment l'équilibre électrique des protéines, justifiant ainsi les variations de conductivité et permettant d'augurer de la nature de la conversion d'énergie qui s'opère au niveau de la rétine.

(1) P. Douzou, Ch. Jaulmes, H. Lemarchands, J. Mondy et J. Guezennec, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2677.
(2) R. J. Lythgoe, *J. Physiol.*, 89, 1937, p. 331.
(3) G. Wald, *Doc. Ophtalmologica*, 3, 1949, p. 94.
(4) A. F. Bliss, *J. Gen. Physiol.*, 29, 1946, p. 299.
(5) A. M. Chase et E. L. Smith, *J. Gen. Physiol.*, 23, 1939, p. 21.
(6) F. D. Collin et R. A. Morton, *Biochem. J.*, 47, 1950, p. 3.
(7) R. Hubbard, *J. Gen. Physiol.*, 37, 1954, p. 381.
(8) C. D. Bridges, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 375.
(9) P. Debye et J. O. Edwards, *Science*, 116, 1952, p. 143.
(10) T. Wolkenstein, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 175.
(11) T. Wolkenstein, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 181.
(12) T. Wolkenstein et S. M. Kogan, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 483.

(*Section technique de Recherches et d'Études des Services de Santé des Armées, Paris.*)

BIOCHIMIE COMPARÉE. — *Les substances à triméthylamine labile des animaux marins.* Note (*) de Mlle **Renée Audoinot** et M. **Ernest Kahane**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En améliorant les techniques de dosage, les auteurs ont trouvé de la triméthylamine chez des animaux qui étaient considérés comme en étant dépourvus, notamment chez la Moule. A côté de la triméthylamine libre et de l'oxyde de triméthylamine, formes classiques, il existe des substances libérant facilement de la triméthylamine. En attendant leur identification, nous les désignons comme substances à « triméthylamine labile ».

Les études menées dans l'esprit de la biochimie comparée ont conduit divers auteurs, et notamment Hoppe-Seyler (1928) à définir une différence systématique entre la plupart des animaux marins qui contiennent de la triméthylamine libre et de l'oxyde de triméthylamine et les animaux d'eau douce qui n'en contiennent pas. Les différences semblent plus tranchées chez les Poissons que chez les Invertébrés, et d'assez nombreuses espèces, de Mollusques marins en particulier, ont été décrites comme dépourvues de triméthylamines.

Nous avons examiné une de ces espèces, la Moule méditerranéenne, *Mytilus edulis Gallo provincialis*. Notre méthode de dosage ne diffère que par des détails de celles qui sont habituellement utilisées : pour la triméthylamine libre, entraînement des bases volatiles par un courant d'air ou de vapeur d'eau, séparation des amines tertiaires par évolution en milieu alcalin en présence de formol, titrage acidimétrique; pour les « triméthylamines totales », mêmes opérations après réduction de l'oxyde par l'alliage Dewarda.

1. Contrairement aux auteurs antérieurs, qui avaient, il est vrai, travaillé

sur *Mytilus edulis* [1], [2], et grâce à la sensibilité plus grande de notre technique, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une petite quantité de substances à triméthylamine labile. Exprimé en azote, leur taux est d'environ 0,7 mg N pour 100 g de Moules contre, par exemple, 20 mg chez l'Étoile de mer [1], 100 à 150 mg chez la Seiche [1], [2] et jusqu'à 270 mg dans le muscle du Squale [3]. Une fraction de milligramme d'azote est parfaitement accessible à notre expérience puisque les dosages effectués par exemple sur l'Escargot *Helix aspersa* nous fournissent moins de 0,01 mg N pour 100 g, résultat que nous interprétons qualitativement par l'absence de substances à triméthylamine labile.

Nous nous efforçons de généraliser ces observations, qui pourraient conduire à nuancer la distinction classique. Elle deviendrait plus tranchée pour les Invertébrés, puisque nous trouvons de la triméthylamine chez certains Mollusques marins où elle n'avait pu être mise en évidence jusqu'ici, et moins tranchée, au contraire, chez les Poissons, puisque nous trouvons, par exemple, chez l'Anguille, 0,8 mg d'azote triméthylammonié pour 100 g, alors qu'elle est considérée, à l'égal des autres Poissons d'eau douce, comme exempte de triméthylamine [4]. La relation classique entre présence ou absence de triméthylamines et habitat marin ou terrestre ne semble pas devoir être abandonnée, mais précisée au moyen de dosages plus délicats que la plupart de ceux qui ont été pratiqués jusqu'ici [5].

2. Les taux observés ne varient que faiblement (0,5 à 1 mg) avec l'époque du prélèvement, et par conséquent ne semblent pas liés au cycle sexuel. Ils sont sensiblement plus élevés chez la Moule sauvage du littoral (Frontignan, Sète, Agde) que chez la Moule de culture (étang de Thau). Pour la Moule sauvage, les taux observés sont d'autant plus élevés que les animaux sont plus menus. Il n'est pas exclu que ces différences soient dues à la nature des parasites ou à leur fréquence. Par contre, la constance remarquable des chiffres obtenus avec la Moule de culture rend peu vraisemblable que la triméthylamine trouvée provienne exclusivement de parasites.

3. Les quantités de triméthylamine libre signalées dans la littérature sont toujours très faibles, sauf après putréfaction. Aussi sont-elles habituellement considérées comme négligeables au regard de l'oxyde de triméthylamine [1]. C'est à juste titre, si l'on s'en tient aux teneurs fortes qui ont retenu l'attention jusqu'ici. Pour les teneurs faibles que nous étudions, la même conclusion ne serait pas valable, si nous nous en tenions aux résultats bruts des dosages : les 0,7 mg de la Moule se partageraient en 0,6 pour la triméthylamine « libre », et 0,1 pour l'oxyde; les 0,8 mg de l'Anguille appartiennent à la triméthylamine libre, sauf peut-être des traces de l'ordre de 0,05 pour l'oxyde.

En fait, l'interprétation est beaucoup plus complexe, et cette complexité,

nous nous en sommes assurés, n'est pas particulière à l'animal sur lequel a porté l'essentiel de notre étude. De ce que nous utilisions une technique très sensible, et que nous opérions sur un matériel pauvre, résulte l'observation de particularités qui semblent avoir échappé à nos prédécesseurs :

a. La distinction entre triméthylamine libre et oxyde est aléatoire dans les conditions du dosage, car l'oxyde est partiellement réduit en milieu alcalin par divers composés biologiques, dont le glucose lui-même.

b. L'entraînement de la triméthylamine, préliminaire à son dosage, se fait à une vitesse qui dépend de la température, du pH et du dispositif expérimental. Dans les conditions de notre travail, avec alcalinisation à la soude, la triméthylamine effectivement libre est quantitativement entraînée en quelques minutes à l'ébullition ou en quelques heures à froid. Cependant, la prolongation de l'opération donne lieu à un faible entraînement supplémentaire, décroissant lentement avec le temps : en mg N pour 100 g de Moules, il a été, dans une opération menée à l'ébullition :

1 h.	+ 1 h.	+ 2 h.	+ 2 h.	+ 2 h.	+ 4 h.	+ 6 h.	+ 6 h.	Total.
0,98	0,02	0,02	0,015	0,01	0,02	0,02	0,01	1,1

Ce phénomène est dû pour une part à la réduction progressive de l'oxyde, mais pour une part seulement. Quoique plus faiblement, il a lieu en effet aussi après action de l'alliage Dewarda à 70° en milieu fortement chlorhydrique. Nous l'attribuons donc à la dégradation d'une autre substance triméthylammoniée. La quantité totale de triméthylamine obtenue par cette voie, suivie jusqu'au bout, est incompatible avec l'hypothèse d'une décomposition alcaline de la choline ou de la bétaïne, que nous avons d'ailleurs infructueusement cherché à provoquer dans ces conditions. Il s'agit nécessairement d'une autre base triméthylammoniée, existant chez la Moule en petite quantité, environ 0,1 mg N pour 100 g.

c. Lorsqu'on opère l'entraînement des bases volatiles en milieu de pH progressivement décroissant, le rendement en triméthylamine reste d'abord constant, puis décroît brusquement et tombe à une valeur très faible. La comparaison avec un extrait de Moules épuisé additionné de triméthylamine libre montre que ce n'est pas l'entraînement qui est en cause : il reste rapide et quantitatif à l'ébullition jusqu'au-dessous du pH 7. Or, nous n'obtenons que 0,05 à 0,1 mg N pour 100 g lorsque nous opérons en milieu tamponné par le phosphate à pH 7,2. La différence, soit environ 0,5 mg N pour 100 g, provient d'une base triméthylammoniée très labile, capable de se dégrader progressivement à 100° même dans ce milieu neutre. Un phénomène analogue a été observé par Kawabata et Terui en fonction de la température [6].

4. Il existe donc chez la Moule plusieurs substances à triméthylamine labile : triméthylamine libre, oxyde de triméthylamine, substance rapi-

dement décomposable à l'ébullition en milieu alcalin, substance lentement décomposable dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) W. J. Dyer, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 8, 1952, p. 314.

(2) E. R. Norris et G. J. Benoit, *J. Biol. Chem.*, 158, 1945, p. 433.

(3) G. A. Reay, *Rep. Food Inv. Bd. Gr. Br.*, 1939, p. 87.

(4) F. Kutscher et D. Ackermann, *Ann. Rev. Biochem.*, 2, 1935, p. 362; Y. Obato et T. Yamanishi, *Bull. Jap. Soc. Sc. Fisheries*, 16, 1951, p. 361.

(5) D. W. Anderson et C. R. Fellers, *Food Research*, 17, 1952, p. 472.

(6) *Bull. Jap. Soc. Sc. Fisheries*, 19, 1953, p. 746.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de cétones aliphatiques à longues chaînes. Cétones α, β-éthyléniques ramifiées* (1). Note de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous décrivons la préparation d'une cétone α.β-éthylénique, β-ramifiée $C_{53}H_{104}O$ (III) obtenue par transposition d'un alcool α.β-acétylénique, et de deux autres cétones α.β-éthyléniques $C_{51}H_{100}O$ (V) et $C_{61}H_{120}O$ (VIII) obtenues par réaction du chlorure d'un acide α-acétylénique sur un malonate substitué.

En rapport avec la synthèse de cétones aliphatiques ramifiées à longues chaînes, entreprise dans le but de disposer de substances de comparaison pour l'étude de produits de dégradation des acides mycoliques (2), (3), nous avons étudié quelques possibilités d'accès à des cétones ramifiées à partir d'hydrocarbures acétyléniques vrais. Notre matériel de départ a été l'*octadécyne*-1, préparé par bromuration et déshydrobromuration de l'octadécène-1 [lui-même obtenu par pyrolyse de palmitate d'octadécyle (4)], et le *docosyne*-1 (préparé d'une manière analogue).

Heptadécyl-19 *hexatriacontene*-18 *one*-17 (III). — Sur la stéarone (I) préparée à partir d'acide stéarique selon (5), nous avons fait réagir le dérivé bromomagnésien de l'octadécyne. Par chauffage en milieu acide, l'alcool tertiaire obtenu (II), F 73-75°, ($C_{53}H_{104}O$, calculé %, C 84,04; H 13,84; trouvé %, C 83,89; H 13,30) subit le réarrangement de Schuster-Meyer (6), (7), conduisant à la cétone α-éthylénique β-ramifiée (III), F 54-55° ($C_{53}H_{104}O$, trouvé %, C 84,22; H 13,86).

Le spectre ultraviolet de cette cétone présente un maximum à 230 mμ ($\varepsilon = 10\,000$) (8), et son spectre infrarouge montre une bande CO à 6,0 μ et une bande C = C à 6,1 μ. La réduction de cette cétone par $LiAlH_4$ fournit un alcool F 58-60°, qui, d'après le résultat de la microhydrogénation et l'examen

du spectre infrarouge semble saturé ($C_{53}H_{108}O$, calculé %, C 83,73; H 14,29; trouvé %, C 83,66; H 14,09).

Méthyl-19 *pentadécyl*-18 *pentatriacontène*-18 *one*-17 (V) *et méthyl*-22 *octadécyl*-21 *dotétracontène*-21 *one*-20 (VIII). — Par carbonatation du dérivé magnésien de l'octadécyne-1, nous avons obtenu *l'acide nonadécyne*-2 *oïque* F 52-54° [$C_{19}H_{34}O_2$, calculé %, C 77,49; H 11,64; P. M. 294; trouvé % C 77,12; H 11,53; P. M. (titrage) 283]; spectre ultraviolet : λ_{max} 210 mμ, $\varepsilon = 1400$ ([8]). Le chlorure de cet acide (préparé par action du chlorure d'oxalyle) est introduit dans une solution contenant un excès du dérivé sodé du pentadécylmalonate de pyranyle (2,5 moles). Le produit principal de la réaction consiste en une cétone α-éthylénique F 49-50° [$C_{51}H_{100}O$, calculé %, C 83,98; H 13,82; P. M. 712; trouvé %, C 83,96; H 13,74; P. M. (Rast) 648], à laquelle nous attribuons la structure (V). Lors de l'enlèvement des restes pyranyles de l'ester intermédiaire (IV), la décarboxylation complète se produit, les carboxyles appartenant soit à un groupe β-cétoacide, soit à un vinylogue d'un tel groupe.

La cétone (V) résulte de la réaction normale du chlorure d'acide sur le malonate substitué, suivie d'une réaction de Michaël d'une deuxième molécule de malonate sur le composé α, β-acétylénique formé.

Il a été établi que l'addition selon Michaël d'un malonate substitué R-CH(COOR')$_2$ sur un composé carbonylé α, β-insaturé (IX) peut conduire soit à un composé du type (X), soit à un composé du type (XI) [pour la bibliographie, *voir* ([9])]. Le premier type d'addition conduirait à la cétone (VI), qui est un homologue de la cétone (III) décrite ci-dessus. La cétone F 50° que nous avons obtenue présente un spectre infrarouge très différent de celui de la cétone (III), et son maximum d'absorption ultraviolet (λ_{max} 235 mμ, $\varepsilon = 12\,000$) est déplacé de 5 mμ vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celui de la cétone (III). La cétone éthylénique obtenue possède un groupe chromophore plus substitué que celui de la cétone (III), ce qui implique que la réaction de Michaël se soit effectuée selon la deuxième probabilité. La cétone $C_{51}H_{100}O$ possède donc la structure (V).

Par réduction de la cétone (V) par $LiAlH_4$, on obtient un alcool F 57-58° ($C_{51}H_{104}O$, calculé %, C 83,53; H 14,29; trouvé %, C 83,83; H 14,24) qui, par hydrogénation catalytique (platine) à la pression atmosphérique, ne fixe pas d'hydrogène.

Afin de voir si cette réaction se produit encore dans le cas de composés à chaînes plus longues, nous avons préparé *l'acide tricosyne*-2 *oïque* F 58-60° (VII) (ester méthylique $C_{24}H_{44}O_2$, calculé %, C 79,06; H 12,16; trouvé %, C 78,90; H 12,15). Par réaction du chlorure de cet acide sur un excès d'octadécylmalonate de pyranyle dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons obtenu une cétone α-éthylénique F 49-50° ($C_{61}H_{120}O$, calculé %, C 84,26; H 13,91; trouvé %, C 84,26; H 13,78), spectre ultraviolet : λ_{max} 235 mμ,

$\varepsilon = 12\,000$, spectre infrarouge : identique à celui de la cétone (V). Pour les mêmes raisons, nous lui attribuons la structure (VIII). Nous avons, en outre, isolé une petite quantité de la cétone α, β-acétylénique non ramifiée (*dotétracontyne*-21 *one*-20) F 64-65° ($C_{42}H_{80}O$, calculé %, C 83,92; H 13,41; trouvé %, C 84,18; H 13,13), sur les propriétés de laquelle nous reviendrons prochainement.

$$\underset{(I)}{C_{17}H_{35}-CO-C_{17}H_{35}} + C_{16}H_{33}-C\equiv C-MgBr \rightarrow \underset{(II)}{C_{17}H_{35}-C(OH)(C_{17}H_{35})-C\equiv C-C_{16}H_{33}}$$

$$\rightarrow \underset{(III)}{C_{17}H_{35}-C(C_{17}H_{35})=CH-CO-C_{16}H_{33}}$$

$$C_{16}H_{33}-C\equiv C-COCl + 2\,C_{15}H_{31}-CH=(COO(C_5H_9O))_2$$

$$\rightarrow \underset{(IV)}{C_{16}H_{33}-C(CH=((C_5H_9O)OOC)_2)=C(C_{15}H_{31})-CO-C(C_{15}H_{31})=(COO(C_5H_9O))_2}$$

$$\rightarrow \underset{(V)}{C_{16}H_{33}-C(CH_3)=C(C_{15}H_{31})-CO-CH_2-C_{15}H_{31}}$$

$$\underset{(VI)}{C_{16}H_{33}-C(CH_2-C_{15}H_{31})=CH-CO-CH_2-C_{15}H_{31}} \qquad \underset{(VII)}{C_{20}H_{41}-C\equiv C-COOH}$$

$$\underset{(VIII)}{C_{20}H_{41}-C(CH_3)=C(C_{18}H_{37})-CO-CH_2-C_{18}H_{37}}$$

$$\underset{(IX)}{R'-CO-C(R'')=C(R''')-R''''} \qquad \underset{(X)}{R'-CO-CH(R'')-C(R''')(R-C(COOR')_2)-R''''} \qquad \underset{(XI)}{R'-CO-C(R'')(R)-C(R''')(CH(COOR')_2)-R''''}$$

(1) 50e Comm. sur les Constituants des Mycobactéries; 49e Comm., *voir* J. Asselineau, H. Buc, P. Jollès et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(2) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1577.

(3) J. Asselineau et E. Lederer, *Experimental tuberculosis*, *a Ciba Foundation Symposium*, London, 1955, p. 14.

(4) F. Krafft, *Ber.*, 16, 1883, p. 3024.

(5) H. J. Backer et J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 933.

(6) K. Meyer et K. Schuster, *Ber.*, 55, 1922, p. 819.

(7) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1935, p. 871.
(8) Tous les spectres ultraviolets de ce travail ont été mesurés dans l'hexane.
(9) GRIGNARD, DUPONT et LOCQUIN, *Traité de Chimie organique*, 10, p. 30 et 461; HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 8, 1952, p. 593.

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris*, 5e.)

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 11 août 1958.)

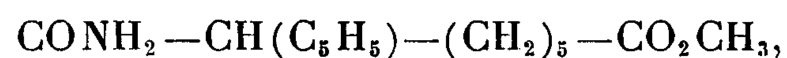
Note présentée le même jour, de M. *Valentin Poénaru*, Sur les variétés simplement connexes, compactes à trois dimensions :

Page 625, 10e ligne, *au lieu de* $T_{\Phi<\alpha,\alpha'>}(p) = P$, *lire* $T_{\Phi<\alpha,\alpha'>}(p) = p$;
» » 21e, 26e et 32e lignes, *au lieu de* F_γ, *lire* F_r.

(*Comptes rendus* du 27 octobre 1958.)

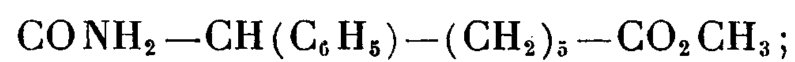
Note présentée le 20 octobre 1958, de MM. *François Salmon-Legagneur* et *Auguste Brault*, L'acide α-phénylsubérique et ses dérivés :

Page 1349, tableau des formules, formule (VI), *au lieu de*



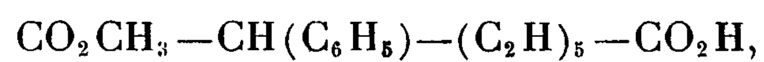
$$CONH_2-CH(C_5H_5)-(CH_2)_5-CO_2CH_3,$$

lire



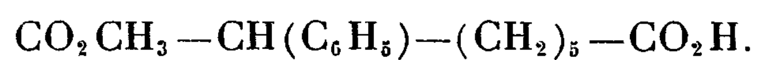
$$CONH_2-CH(C_6H_5)-(CH_2)_5-CO_2CH_3;$$

formule (IX), *au lieu de*



$$CO_2CH_3-CH(C_6H_5)-(C_2H)_5-CO_2H,$$

lire



$$CO_2CH_3-CH(C_6H_5)-(CH_2)_5-CO_2H.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1958.

(*Suite et fin.*)

Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 1955, Tome V : Expéditions françaises à l'Himalaya 1954-1955. I. *La géologie de l'Himalaya de l'Arun*, par PIERRE BORDET et MICHEL LATREILLE, pour servir de légende à : II. *Esquisse géologique l'Himalaya de l'Arun et de la région de l'Everest*, échelle 1/250 000e. III. *Esquisse géologique de la région de l'Everest et du Makalu*, échelle 1/50 000e. 1 pochette 27 cm, contenant 1 fasc. 25 cm et 2 cartes 75 × 48 cm.

Cours du Conservatoire national des Arts et Métiers. *Leçons sur les plastiques*, par PIERRE DUBOIS. Livre I. Vol. II. *Matériaux de la plastochimie et de la plasturgie*. Vol. III. *Notes du professeur*. Paris, Éditions scientifiques Riber, s. d.; 2 vol. 30,5 cm (multicopié).

Tables abrégées de puissances entières spécialement préparées pour servir d'aide à la machine à calculer, par PIERRE MONTAGNE. Préface de HENRI VILLAT. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 28,5 cm (présenté par M. Henri Villat).

Metrika ravnovesnoï khimitcheskoï diagrammy sistem s assotsiirovannymi komponentani (Métrique des systèmes de diagrammes d'équilibre chimique d'après les composants associés), par EVGENII EVGENIEVITCH TCHERKACHIN. Lvov, Publications de l'Université, 1958; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Khroustâlenosnye Kvartsevye yily i ikch genezis (Veines de quartz cristallin et leur genèse), par EVGENII MIKHAILOVITCH LAZ'KO. Lvov, Publications de l'Université, 1957; 1 vol. 25 cm (en langue russe).

Synthèse de l'allergie et des allergides dans les maladies générales et cutanées, par JEAN TISSEUIL. Paris, Librairie Le François, 1958; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Émile Roubaud).

Infra - red absorption of the carbon - carbon double bond stretching vibration, by GREULT DIJKSTRA. Thèse. Amsterdam, Publications de l'Université, 1957; 1 vol. 24 cm.

General programme ninth Pacific science congress of the Pacific science association, November 18th to December 9th 1957, by SANTITHAM HALL and CHULALONGKORN UNIVERSITY. Bangkok, Thaïland, Office of the Secretary-general Department of Sciences, Ministry of Industry; 1 fasc. 19 cm.

Guide Book for delegates ninth Pacific science congress. Bangkok, Thaïland; 1 fasc. 18 cm.

Circular of information ninth Pacific science congress of the Pacific science association. Bangkok, Thaïland, 1957; 1 fasc. 22 cm.

Abstracts of papers. Ninth Pacific science congress. Bangkok, Thaïland, Organizing Committee, 1957; 1 vol. 25 cm.

Thaïland. Past and Present. Bangkok, Publicity Committee, 1957; 1 vol. 25 cm.

Hot laboratory Equipment. Second Edition, april 1958, by L. G. STANG Jr. Brookhaven national Laboratory operated for the United States Atomic Energy Commission. Technical Information Service, Washington; 1 vol. 26 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société chimique de France.* 28 mars 1952, nº 139. *Recherches dans la série des diacides α-α disubstitués et de leurs dérivés.* I. *L'acide αα-diphénylsuccinique et ses principaux dérivés fonctionnels,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR. 9 juin 1952, nº 205. II. *L'acide αα-diphénylglutarique et ses principaux dérivés fonctionnels,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR. 21 juillet 1952, nº 9. III. *Les acides α-phényl α-alcoyl (ou phénoalcoyl) glutariques et leurs principaux dérivés,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR et CÉCILE NEVEU. 12 novembre 1955, nº 74. IV. *Synthèse, propriétés physiques et chimiques des diacides αα-diphénylés,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR, 20 février 1956, nº 159. VI. *L'acide αα-diphényladipique et ses dérivés,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR et CÉCILE NEVEU, 28 mars 1956, nº 194. VII. *Les acides α-polyphénylpiméliques et leurs dérivés,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR. 28 mars 1956, nº 204. VIII. *Les acides αα-diphénylsubérique, αα-diphénylazélaïque et αα-diphénylsébacique,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR et CÉCILE NEVEU. 28 novembre 1956, nº 52. IX. *Les acides αα-diphényl α'alcoylpiméliques et les αα-diphényl α'alcoylcyclohexanones,* par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR et CÉCILE NEVEU. 16 septembre 1957, nº 257. X. *Les diacides αα-diphénylés à chaîne normale de condensation en carbone de* C_{11} *à* C_{14}, par FRANÇOIS SALMON-LEGAGNEUR, CÉCILE NEVEU et AIMÉE BELOT. Paris, Masson et Cie; 9 tirés à part, 27 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 10 DÉCEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Roger Gautheret**, élu Membre de la Section de Botanique, le 3 novembre 1958, en remplacement de M. *Louis Blaringhem*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles. M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 25 novembre 1958, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

ASTRONOMIE. — *Sur les variations de la rotation de la Terre et sur une cause possible de la variation aléatoire*. Note de M. **André Danjon**.

La présente Note est consacrée : 1° à la variation saisonnière de la rotation de la Terre; 2° à sa variation aléatoire; 3° à un changement brusque du régime de la rotation de la Terre survenu en février 1956 et à une corrélation possible entre ce changement et l'activité solaire; 4° au rattachement de l'étalon à césium de L. Essen et J. V. L. Parry au Temps des Éphémérides.

Le Temps Universel est déterminé régulièrement à l'Observatoire de Paris, à l'aide d'astrolabes impersonnels, depuis le mois d'octobre 1953, mais ces observations ne sont rattachées à un étalon atomique de fréquence que depuis le milieu de l'année 1955. Depuis cette date, le Temps TCs de l'étalon à césium de L. Essen est diffusé par la station de Rugby (M.S.F.). D'autre part, un étalon Atomichron a été installé en septembre 1956 au Laboratoire du C. N. E. T. à Bagneux, par M. B. Decaux. Les différences $\Delta =$ TU 1-TCs peuvent donc être calculées (à une constante près) pour toutes les observations postérieures à 1955,5. Pour la présente étude, on dispose de 12 000 passages observés de 1955,5 à 1957,0 à l'astrolabe impersonnel de 6 cm d'ouverture (1) par MM. Arbey, Guinot, Kovalevsky,

Bonneau, Mme Kovalevsky-Reige et Mlles Débarbat, et de 20 000 passages observés à l'astrolabe O. P. L. (2) à partir de juillet 1956 par MM. Arbey, Guinot, Mlles Débarbat et Libralon, MM. Hocquemiller et Gastal. Les deux instruments ayant été simultanément en service pendant 18 mois, on s'est assuré qu'il n'existait entre eux aucune différence systématique, mais, pour cette période, il ne sera fait état ici que des résultats de l'astrolabe O. P. L., qui sont les moins dispersés. Les déterminations individuelles ont été groupées en moyennes de poids sensiblement équivalents, au nombre de 32 pour le petit astrolabe (de 1955,5 à 1956,5) et de 54 pour l'instrument O. P. L. (depuis 1956,5).

Les corrections qui permettent de passer des étalons à quartz de l'Observatoire à l'étalon à césium ont été empruntées à une étude dont M. et Mme Stoyko ont publié récemment les conclusions (3). Le présent travail diffère du leur en ce qu'il porte sur la différence des temps fournie par un seul observatoire, et non sur la durée du jour déduite des résultats du Bureau International de l'Heure.

Il est d'usage de décomposer la différence Δ en deux termes, l'un S appelé variation saisonnière, l'autre correspondant à la variation aléatoire ou fluctuation. Comme il n'est pas certain, *a priori*, que S soit à proprement parler une fonction périodique annuelle du temps, la séparation des deux termes est arbitraire et elle dépend des hypothèses qu'on admet. Parmi celles sur lesquelles repose l'étude de M. et Mme Stoyko, j'ai retenu seulement ici la périodicité rigoureuse de la fonction S, mais sans préjuger en rien de sa nature.

La variation saisonnière. — Des recherches préliminaires (4), (5) m'avaient montré qu'au cours de la période 1956,5-1958,5 le régime de la rotation de la Terre n'avait subi aucun changement notable, et que la différence Δ pouvait être décomposée, dans cet intervalle, en une fonction S de période annuelle, et dont la figure 1 représente la variation, et une fonction empirique F dont le polynome d'interpolation suivant représente correctement la valeur en millisecondes (à une constante près) entre les limites fixées ci-dessus :

$$F = 214\theta + 93\theta^2 - 28\theta^3 \qquad (\theta = t - 1957,0)$$

(au symposium de Moscou, j'avais attribué la valeur 213 au coefficient du premier terme). Cette représentation des observations est excellente, comme le montrent les résidus de la figure 2 considérée entre les époques 1958,5 et 1956,64. Leur valeur quadratique moyenne dans cet intervalle ne dépasse pas 2,65 ms, et leur distribution est aléatoire.

L'amplitude totale de la variation saisonnière est de 65 ms, valeur communément admise, mais la nouvelle courbe diffère notablement de celle qu'on donne habituellement. Elle présente un maximum très accusé

le 1er juin, et un minimum beaucoup moins net le 27 septembre. En fait, S varie peu de la mi-septembre à la mi-février. Il convient d'ajouter que les anciennes courbes sont rapportées au catalogue d'étoiles fondamentales FK 3, tandis que la courbe donnée ici se rapporte au catalogue que B. Guinot a déduit des observations à l'astrolabe O. P. L. par une méthode de raccordement (6).

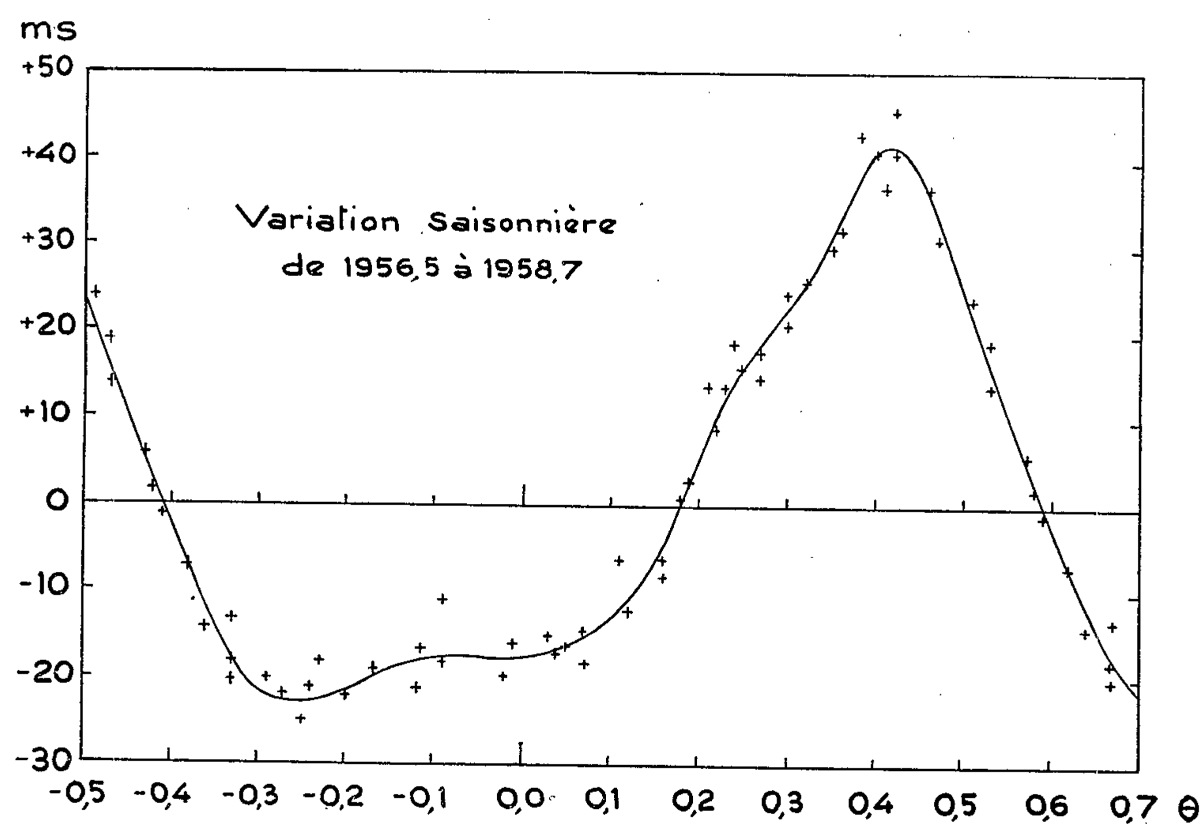


Fig. 1.

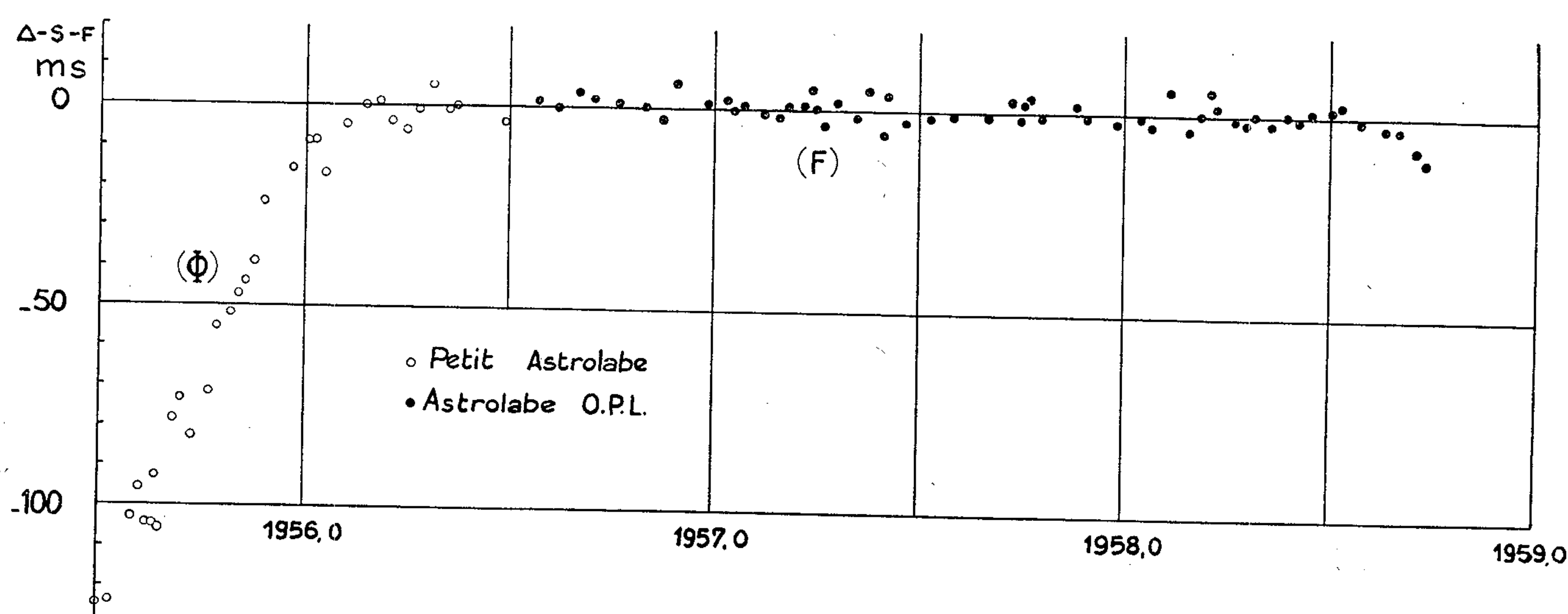


Fig. 2.

Les valeurs de S ayant été relevées sur la courbe empirique tracée avec soin, on les a mises sous la forme

$$S = \sum A_n \sin 2n\pi(\theta - \theta_n),$$

développement qu'on peut borner à $n = 6$, la distribution des résidus étant alors aléatoire, et leur moyenne quadratique ne dépassant pas 0,3 ms.

Le terme saisonnier de la durée du jour a alors pour expression :

$$\delta S = \sum B_n \cos 2n\pi(\theta - \theta_n).$$

Le tableau ci-après donne les valeurs des coefficients et des phases :

n.	A_n.	B_n.	θ_n.	n.	A_n.	B_n.	θ_n.
1....	28,2 ms	485 μs	0,133	4....	1,2 ms	84 μs	0,127
2....	10,35	356	0,284	5....	1,5	130	0,176
3....	1,54	79	0,062	6....	0,8	85	0,042

δS est maximum le 12 mars (+ 705 μs) et minimum le 1er juillet (— 880 μs). On notera l'influence des termes à courte période sur la durée du jour.

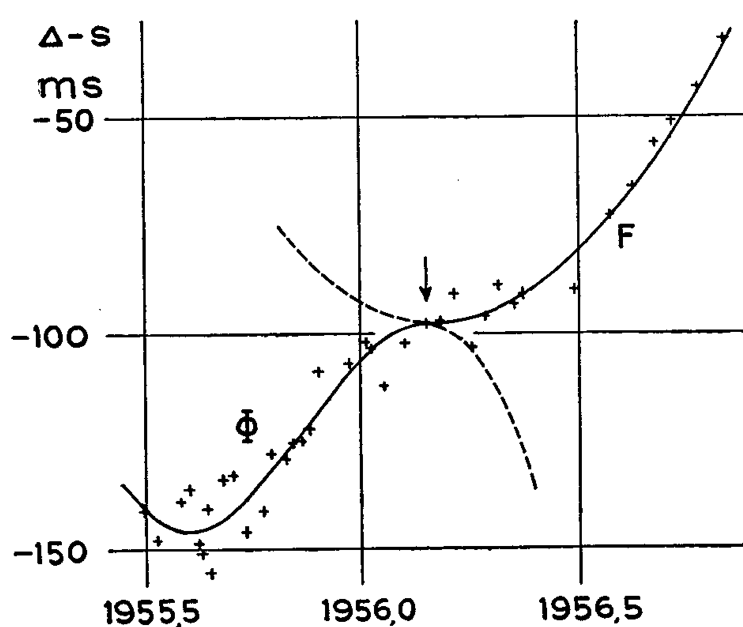


Fig. 3.

Tout essai d'interprétation des coefficients A_n serait prématuré, les résultats d'un seul observatoire pouvant être affectés par des variations de la verticale de caractère annuel. D'autre part, le catalogue peut contenir encore des erreurs systématiques résiduelles. Quoi qu'il en soit, il suffit de savoir, pour ce qui suit, que la figure 1 représente une inégalité périodique annuelle des déterminations de temps.

La variation aléatoire et ses régimes successifs. — Si la rotation de la Terre n'a présenté aucune singularité entre les époques 1956,5 et 1958,64, il n'en a pas été de même pour la période antérieure. Il suffit d'examiner la partie gauche de la figure 2 pour s'assurer qu'un changement de régime est intervenu au début de l'année 1956, et que la fonction F ne représente pas les observations faites avant ce changement. On le voit mieux encore sur la figure 3 qui représente la différence Δ corrigée seulement de la variation saisonnière. De 1955,5 à 1956,15, la courbe d'interpolation F doit être remplacée par la courbe Φ, dont l'équation s'écrit :

$$\Phi = -141 - 105\tau + 637\tau^2 - 573\tau^3 \qquad (\tau = t - 1955,5).$$

La moyenne quadratique des résidus atteint ici 5,6 ms (au lieu de 2,65 ms pour F), parce qu'il s'agit d'observations obtenues avec le petit astrolabe, mais les écarts systématiques restent certainement faibles.

Les deux courbes Φ et F sont tangentes pour l'époque 1956,15 (à 2 ou 3 centièmes d'année près). Il n'apparaît donc aucune discontinuité ni dans le Temps Universel TU2 ni dans la durée du jour, mais seulement dans le taux de la variation de cette durée, qui, exprimée en microsecondes par jour, passe en effet de — 7,2 à + 2,5, la variation diurne de la durée du jour augmentant brusquement de 9,7 μs ou $1,1.10^{-10}$ en valeur relative. La durée du jour est représentée par une courbe possédant un point anguleux, qui sépare deux régimes distincts de la rotation de la Terre. Sous le premier, elle excède le jour défini par l'étalon de $-287 + 3\,488\,\tau - 4\,706\,\tau^2$, et sous le second, de $586 + 509\,\theta - 230\,\theta^2$, ces écarts étant exprimés en microsecondes.

Les observations postérieures à 1958,64 paraissent annoncer un second changement, mais il convient d'attendre la confirmation du fait.

L'éruption solaire du 23 *février* 1956. — J'en étais arrivé là lorsqu'une rapide enquête auprès des Services solaires de Meudon appela mon attention sur l'éruption mémorable du 23 février 1956 (1956,146) dont la date coïncidait à quelques heures près avec celle que je venais d'obtenir pour le changement de régime de rotation. Cette éruption solaire a donné lieu à une littérature trop abondante ([7]) pour qu'il soit nécessaire d'en rappeler ici les circonstances. Il suffira de noter qu'elle fut accompagnée de phénomènes ionosphériques dont on ne connaît pas d'autre exemple, et d'un afflux de rayons cosmiques d'une abondance exceptionnelle (à Leeds, l'intensité des rayons cosmiques s'accrut dans le rapport de 1 à 60). Mais l'éruption du 23 février 1956 n'est pas moins remarquable par la place qu'elle occupe dans le cycle d'activité solaire actuellement en cours. Après une période calme d'une durée inaccoutumée, les taches firent leur première apparition au mois d'août 1954, mais l'activité générale resta modérée jusqu'au paroxysme du 23 février 1956. Ensuite, elle demeura très intense pendant deux années, et c'est seulement au cours de l'année 1958 qu'apparurent les premiers signes d'un fléchissement durable.

En résumé, le changement de régime de la rotation de la Terre a coïncidé avec un phénomène solaire d'une importance exceptionnelle, et le nouveau régime s'est maintenu sans changement pendant toute la période d'activité maximum. L'idée d'une corrélation possible entre les phénomènes solaires et leurs effets sur le géomagnétisme et l'ionosphère, d'une part, les variations de la rotation de la Terre, d'autre part, n'est pas nouvelle, mais l'étude de cette corrélation ne pouvait être que statistique. C'est ainsi que J. F. Cox et H. van den Dungen ont recherché une corrélation entre les aurores polaires et les variations de la durée du jour ([7]). On avait déjà

rapproché la diminution anormale de la durée du jour des années 1870-1871, de la fréquence, restée légendaire, des aurores polaires durant les mêmes années. Mais on n'avait établi aucune relation de simultanéité entre les singularités de l'activité solaire et celles de la rotation de la Terre. Quelques années d'observation suffiront vraisemblablement pour décider si la coïncidence du 23 février 1956 fut fortuite ou non, et si les variations aléatoires de la durée du jour sont étroitement liées à des phénomènes électromagnétiques d'origine solaire.

Fréquence de l'étalon à césium. — Les fonctions Φ et F représentent la variation de la différence TU 2-TCs de 1955,5 à 1958,6. Si la fréquence de 9 192 631 830 c/s attribuée par L. Essen à son étalon était conforme à la seconde selon sa nouvelle définition, les courbes représentant TU 2-TCs et TU 2-TE (TE étant le Temps des Éphémérides) seraient superposables. Les seules valeurs de TE qu'on possède actuellement pour les trois dernières années sont celles que W. Markowitz a communiquées au Symposium de Moscou ([9]). Elles sont présentées sous deux formes différentes, ΔT_0 désignant les valeurs observées de TE-TU 2, ΔT_c les valeurs corrigées des effets de la libration.

En comparant entre elles les valeurs trouvées ici pour Φ ou F, d'une part, et les données de W. Markowitz d'autre part, on constate que le Temps des Éphémérides croît plus vite que le temps de l'étalon à césium, d'environ $0^s{,}18$ par an. Pour rendre la fréquence de l'étalon conforme à la définition de la seconde actuellement en vigueur, il faut la corriger de -54 ± 18 c/s si l'on utilise ΔT_0, ou de -52 ± 29 c/s si l'on utilise ΔT_c. On peut donc adopter pour la fréquence corrigée valeur la 9 192 631 776 $\pm$ 18 c/s. On ne pourrait améliorer cette détermination qu'en procédant à une nouvelle discussion des observations de la Lune, en vue d'obtenir des valeurs moins dispersées de ΔT.

(1) A. Danjon, *Bull. Astr.*, **18**, 1955, p. 251-281.

(2) A. Danjon, *Bull. Astr.*, **21**, 1958, p. 323-334.

(3) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 182.

(4) *Darwin Lecture. Monthly Notices of the R. A. S.*, **118**, 1958, p. 411.

(5) Communication au *Symposium sur la rotation de la Terre et les étalons atomiques*, Moscou, 17 août 1958.

(6) B. Guinot, *Thèse*, *Bull. Astr.*, **22**, 1958, p. 1-71.

(7) Étude résumée et bibliographie dans Ellison, *Neuvième Rapport de la Commission pour l'Étude des Relations entre les phénomènes solaires et terrestres.*

(8) *Bull. de la Classe des Sc. de l'Acad. Royale de Belgique*, 1955, p. 426.

(9) Deux Notes intitulées : *Variations in Rotation of the Earth*, et *The Second of Ephemeris Time.*

(*Observatoire de Paris.*)

ASTRONOMIE. — *Un prisme objectif à champ normal de 40 cm de diamètre pour la mesure des vitesses radiales stellaires.* Note de MM. **André Couder** et **Charles Fehrenbach.**

Un nouveau prisme objectif à champ normal de 40 cm de diamètre permet d'obtenir les vitesses radiales d'étoiles de toutes classes spectrales, jusqu'à la magnitude photographique 12. Un cliché de 2° sur 2°, situé près de la Voie lactée, permet la mesure de 300 étoiles.

Pour étendre les résultats obtenus avec un prisme objectif de 15 cm de diamètre (P. P. O.) [1], nous avons réalisé un prisme à champ normal de 40 cm de diamètre. Nous proposons de donner ici les caractéristiques de ce nouvel instrument (G. P. O.) et d'indiquer les résultats qu'il permet d'obtenir.

Nous rappelons que le prisme objectif à champ normal décrit par l'un de nous [2] est composé d'un prisme de flint d'angle dièdre 2A auquel sont accolés deux prismes de Crown Baryum d'angle dièdre A. L'ensemble se présente comme une lame à faces parallèles dont il a d'ailleurs les propriétés pour la longueur d'onde normale λ_0, pour laquelle les deux verres ont même indice. Ce prisme est à déviation nulle pour cette radiation qui, en dernière analyse, sert d'étalon de longueur d'onde pour la détermination des vitesses radiales.

La valeur de la dispersion est pratiquement constante dans toute l'étendue du champ. Soit O la position sur le cliché de la radiation λ_0 de l'étoile centrale. Considérons deux axes de coordonnées :

Oi dans le sens de la dispersion;

$O\theta$ dans le sens perpendiculaire (donc parallèle à la direction commune des arêtes des prismes),

et comptons i positivement vers l'arête du prisme en flint. Nous avons montré que la distance de la raie λ à la raie normale λ_0 est donnée par la formule :

$$\delta = \delta_0(1 + Mi^2 + N\theta^2),$$

où δ_0 est la distance pour $i = 0$ et $\theta = 0$ de la raie λ à la raie λ_0. Le rapport $\rho = 1 + Mi^2 + N\theta^2$ qu'on observe pour les spectres d'une étoile de coordonnées i et θ est toujours très voisin de l'unité. Pour notre prisme (P. P. O.) :

$$\rho = 1{,}0004 \qquad \text{pour} \quad i = \theta = 1^\circ.$$

Il nous a paru difficile de réaliser un grand prisme de 40 cm de diamètre suivant ce modèle parce qu'il n'était plus possible de coller les verres. En plus, l'accroissement des dimensions donne une grande importance

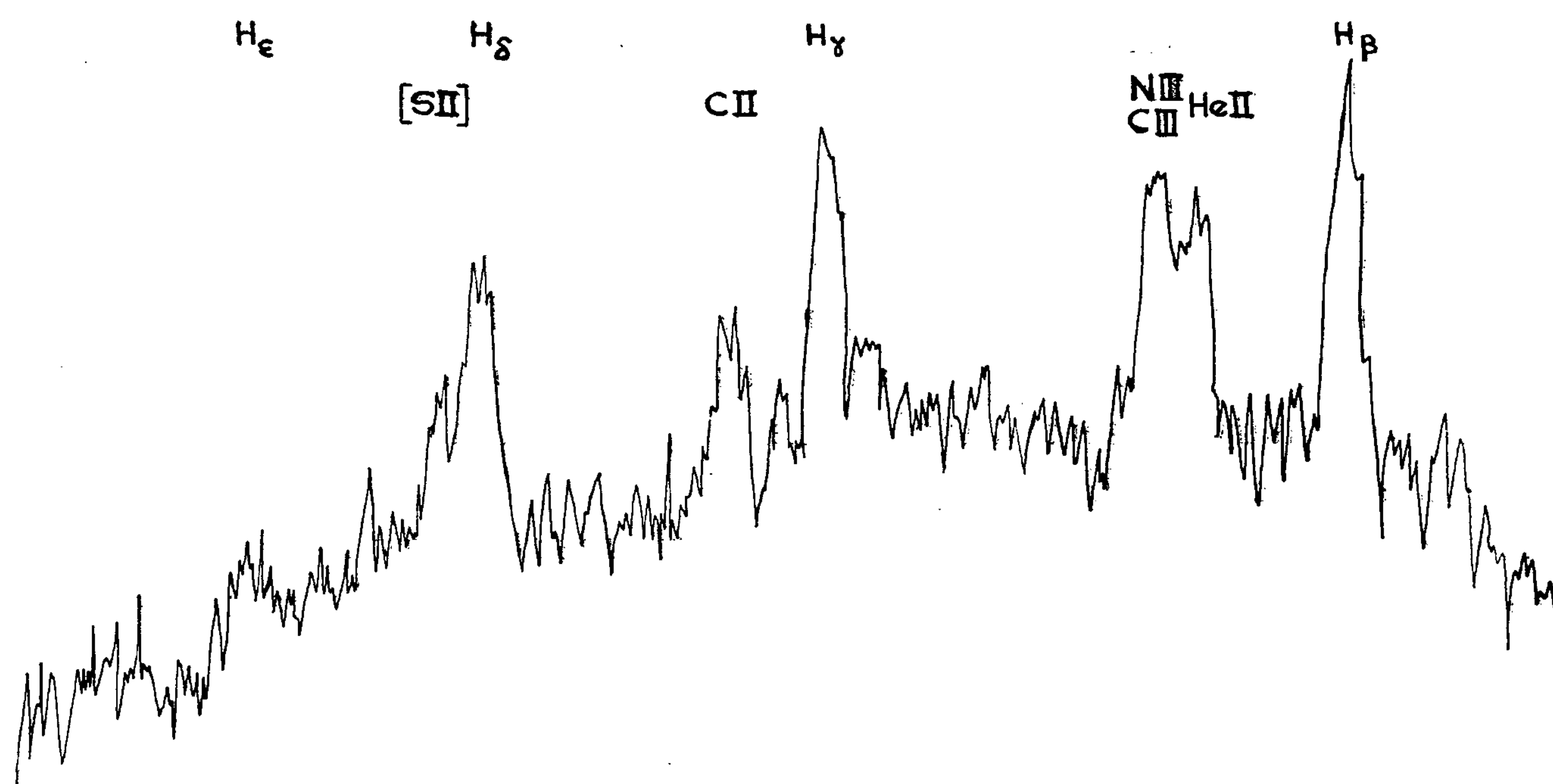
aux flexions et aux effets optiques des contraintes imposées par le support des verres. Il nous a paru nécessaire de simplifier la construction; le nouveau prisme comporte seulement deux composants, l'un de flint, l'autre de Crown Baryum, de même angle A, simplement accolés.

Cette combinaison se comporte encore comme une lame à face parallèle pour la radiation λ_0 et cette raie peut encore servir d'étalon de longueur d'onde; mais, la symétrie de la section principale n'existant plus, il apparaît un terme linéaire dans l'expression de la dispersion. On calcule aisément que

$$\delta = \delta_0(1 + Li + Mi^2 + N\theta^2).$$

Le terme du premier ordre Li est important; dans le champ de notre prisme (G. P. O.), pour

$$i = \theta = 1^{\circ}, \qquad \text{on a} \quad \rho = 1{,}0027.$$



Enregistrement du spectre de *Nova Herculis* obtenu le 29 août 1957
(magnitude photographique 14,3).

Cette circonstance nous paraissait gênante, car il semblait difficile de se servir de raies spectrales éloignées de la raie normale λ_0. Mais nous obtenons nos clichés par la méthode suivante : dans une première exposition tous les spectres ont leurs extrémités violettes dirigées vers le Nord, dans une seconde exposition sur le même cliché, les spectres ont leurs extrémités violettes dirigées vers le Sud. Il suffit pour cela de tourner le prisme composé de 180° autour de la normale à ses faces externes. Dans ces conditions, la distance de la même raie λ dans le spectre et le spectre retourné est donnée par la relation

$$\Delta = \delta(i, \theta) + \delta(-i, -\theta) = 2\,\delta_0(1 + Mi^2 + N\theta^2)$$

comme dans le cas du prisme objectif à trois prismes accolés.

Le prisme réalisé au Laboratoire d'Optique de l'Observatoire de Paris, a été mis en service en juillet 1957 à l'Observatoire de Haute-Provence; son diamètre utile est de 39 cm. Les deux fontes de verre avaient des indices égaux pour une longueur d'onde $\lambda = 4\,193$ Å. Nous avons donné aux angles dièdres des deux prismes des valeurs légèrement différentes de façon à réaliser la vision directe pour $\lambda_0 = 4\,230$ Å (choisie d'après notre expérience). Un calcul simple montre que la très petite différence des angles des prismes n'affecte pas les propriétés de l'ensemble, définies ci-dessus.

Le prisme est placé dans un barillet en alliage d'aluminium; il est possible de tourner légèrement les prismes l'un par rapport à l'autre et de les immobiliser dans la position relative choisie. En fait, on ne cherche pas à amener les sections principales en coïncidence exacte, mais au contraire, on laisse subsister une petite déviation perpendiculaire à la dispersion : ainsi les spectres direct et retourné, décrits plus haut, ne se superposent pas. Ce réglage effectué initialement n'a jamais varié alors que le petit prisme objectif collé était moins stable à ce point de vue.

L'expérience a montré que les indices des deux verres varient différemment avec la température de sorte que λ_0 varie de 9 Å de l'hiver à l'été. Ceci complique un peu le dépouillement de nos clichés, mais n'a pas une importance fondamentale.

L'objectif est un doublet astrographique aplanétique de 38,5 cm de diamètre et de 399,4 cm de longueur focale. Cette grande longueur focale est nécessaire pour éviter la superposition des spectres stellaires dans les champs très riches de la Voie lactée. Dans ces conditions, la dispersion est de 110 Å/mm vers $\lambda_0 = 4\,230$ Å. Le déplacement relatif de 1 μ d'un spectre par rapport à l'autre correspond à une variation de vitesse radiale de 3,954 km/s.

Malgré un défaut local de matière du prisme en Crown Baryum (qui sera bientôt remplacé), nous obtenons de bons spectres d'étoiles. En 40 mn nous atteignons la magnitude $m_p = 12$ (largeur 0,250 mm). Dans un champ galactique de $2 \times 2°$, couvert par nos clichés, nous observons en moyenne 300 spectres stellaires (dont 100 surexposés). Malgré la grande longueur focale, il est difficile d'augmenter la pose à cause de la superposition des spectres. Dans des champs situés loin du plan de la Voie lactée, nous obtenons en 2 h de pose les spectres bien élargis jusqu'à la magnitude $m_p = 13$. Nous avons même pu prendre des spectres (non élargis) de l'ancienne *Nova Herculis* 1934 qui a maintenant la magnitude $m_p = 14{,}3$ (*figure*).

La mesure des vitesses radiales a été entreprise à l'Observatoire de Marseille avec des spectrocomparateurs [3]. Nous obtenons ainsi pour la première fois de façon systématique les vitesses radiales des étoiles jusqu'à

la 12[e] grandeur. Nos premiers résultats seront publiés dans une prochaine Note.

(1) M. Duflot et Ch. Fehrenbach, *Journal des Observateurs*, 41, 1958, p. 43; *Publ. Obs. de Haute-Provence*, 4, n° 12.

(2) Ch. Fehrenbach, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 201; *Publ. Obs. de Haute-Provence*, 1, B1.

(3) M. Duflot, Ch. Fehrenbach, J. Guillaume et G. Ray, *Journal des Observateurs*, 41, p. 41; *Publ. Obs. de Haute-Provence*, 4, n° 11.

CANCÉROLOGIE. — *Étude de l'élimination de dérivés cancérogènes de benzacridines angulaires, marqués par du radiocarbone.* Note (*) de M[lle] **Marie Chenon**, M[me] **Pascaline Daudel**, MM. **Antoine Lacassagne**, **Jacques Willeput** et **François Zajdela**.

Après injection dans la cavité péritonéale de souris, la 2.10-diméthyl 7.8-benzacridine (très cancérogène) est retenue plus longtemps dans l'organisme que la 2.10-diméthyl 5.6-benzacridine (très peu cancérogène).

Préparation des dérivés marqués. — On est parti des amines correspondantes des deux benzacridines et d'anhydride acétique marqué par ${}^{14}_{6}C$ dans le groupe carboxyle, selon une technique analogue à celle déjà décrite (1). Toutefois, la première purification des produits a été réalisée par précipitation dans le toluène et destruction du picrate de benzacridine. Ces opérations répétées plusieurs fois ont été suivies d'une cristallisation dans l'éther de pétrole (température d'ébullition : 40°). Dans ces conditions, le rendement et l'efficacité sont supérieurs à ceux de la chromatographie sur alumine utilisée antérieurement. De plus, au contrôle de pureté par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet, on a adjoint un contrôle par radiochromatographie sur papier Whatmann n° 1, inspiré de la technique de Tarbell et coll. (2).

Lorsque l'analyse par radiochromatographie décelait de trop grandes quantités d'impuretés radioactives, elles étaient éliminées par chromatographie sur papier. L'élution de la benzacridine par du toluène avait lieu immédiatement après sa fixation sur le papier. Les substances ainsi préparées renfermaient moins de 2 % d'impuretés radioactives.

Mode d'utilisation. — Les produits actifs, dissous dans l'huile d'olive neutralisée, ont été injectés, à l'aide d'une seringue micrométrique, dans la cavité péritonéale de souris mâles âgées de 8 à 15 mois, appartenant à la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium. La quantité introduite était de l'ordre de 150 γ dans 1/10[e] de millilitre d'huile. Au total, quatre animaux

ont été employés pour chacune des expériences de comparaison entre les deux benzacridines.

Immédiatement après l'injection, les souris étaient placées dans des cages à métabolisme en verre, permettant de recueillir les produits d'élimination (urine, fèces, CO_2 exhalé). La radioactivité de ces produits a été déterminée suivant les procédés mis au point par Apelgot [3].

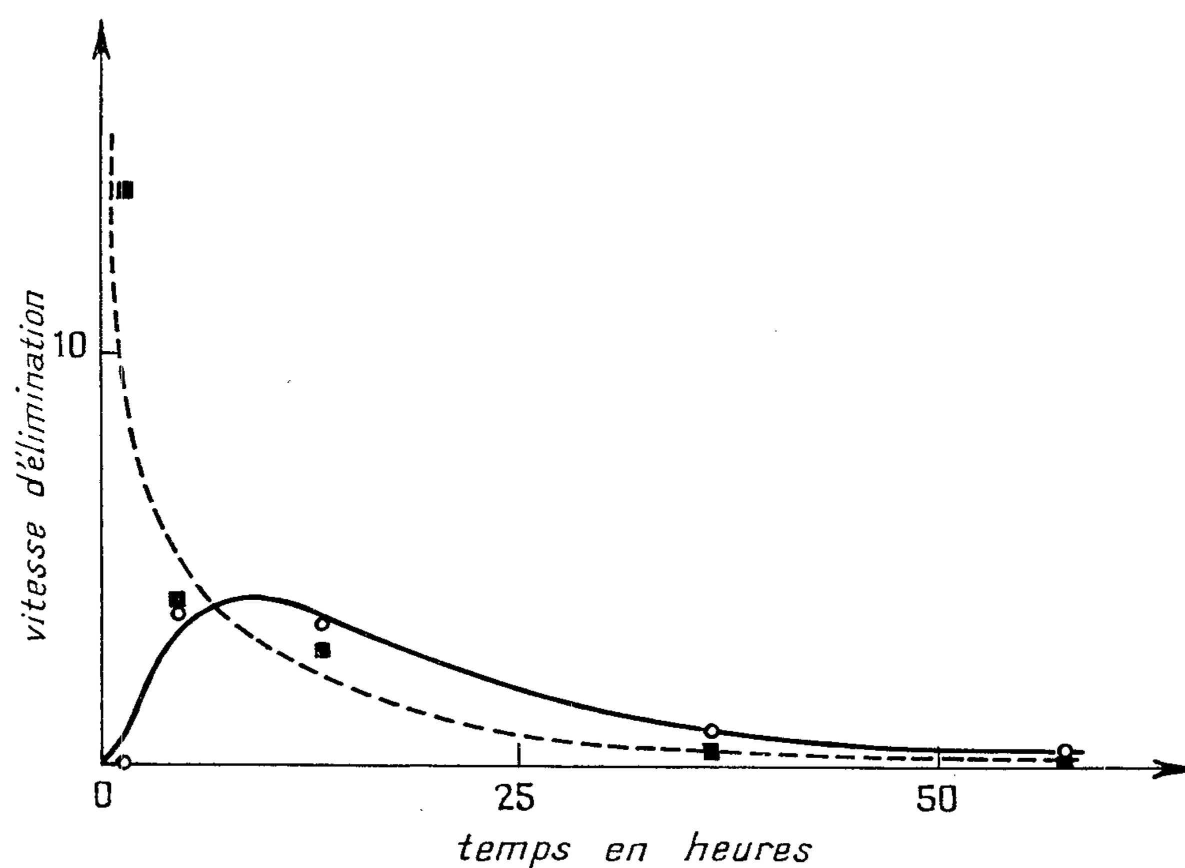


Fig. 1. — Variation en fonction du temps de la vitesse d'élimination horaire par les fèces (exprimée en pourcentage de la dose injectée).
■ 2.10-diméthyl 5.6-benzacridine;
○ 2.10-diméthyle 7.8-benzacridine.
Chaque point représente la moyenne sur quatre animaux.

Après 70 h, les animaux étaient sacrifiés par asphyxie, et l'activité restante dans l'organisme était recherchée. Pour cela, le cadavre entier était broyé dans un mixeur, en présence d'acide trichloracétique à 5 %. L'homogénat obtenu était centrifugé. Après déshydratation de la partie solide dans un dessiccateur, on plongeait celle-ci dans l'azote liquide, et on la broyait à nouveau. La partie liquide était évaporée sous le vide, et finalement amenée à sec dans un dessiccateur.

Des échantillons de ces deux fractions ont été minéralisés et transformés en carbonate de baryum. La mesure de leurs activités a été faite à l'aide d'un compteur à gaz.

Résultats. — Les courbes des figures 1 et 2 fournissent la vitesse d'élimination horaire des benzacridines par les fèces et par l'urine respectivement. Cette vitesse est exprimée en pourcentage de la dose injectée.

On n'a pas trouvé de radioactivité dans l'air exhalé.

Les animaux qui avaient reçu la 2.10-diméthyl 7.8-benzacridine contenaient au moment du sacrifice, dans l'ensemble de leurs tissus, en

moyenne 2,9 % de l'activité injectée; ce taux n'était que de 0,7 % dans le cas de la 2.10-diméthyl 5.6-benzacridine.

L'ensemble de ces résultats indique nettement que le dérivé très cancérogène est retenu plus longtemps dans l'organisme que son homologue peu cancérogène. Ce fait est en accord avec l'hypothèse formulée dès 1944, d'après laquelle il existerait une relation entre le pouvoir cancérogène d'une substance et son aptitude à se fixer dans les cellules ([4]).

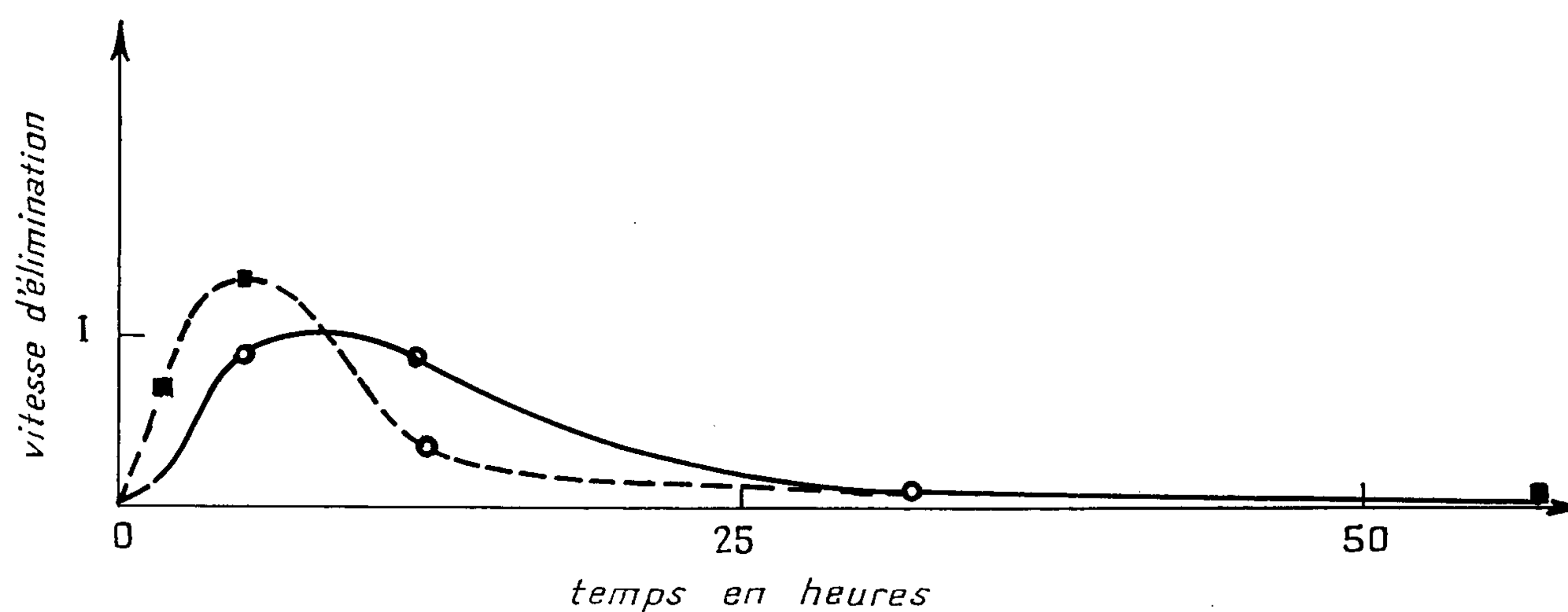


Fig. 2. — Variation en fonction du temps de la vitesse d'élimination horaire par l'urine (exprimée en pourcentage de la dose injectée)
■ 2.10-diméthyl 5.6-benzacridine;
○ 2.10-diméthyl 7.8-benzacridine.
Chaque point représente la moyenne sur quatre animaux.

Il convient de rappeler qu'afin d'interpréter certaines expériences d'Heidelberger et Moldenhauer ([5]), R. Daudel a été conduit à admettre ([6]) qu'une molécule conjuguée pourrait se fixer aux protéines cellulaires, à la fois par la région K et par la région L ([7]). Dans ces conditions, une relation entre le pouvoir cancérogène et l'aptitude à la fixation ne devrait se manifester que dans la mesure où les régions L sont inexistantes, bloquées, ou inactives par nature. Dans le cas des dérivés utilisés dans les expériences ici rapportées, la région L est bloquée; on pouvait donc s'attendre à ce que la dite relation s'applique.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

([1]) P. Daudel, A. Cheutin, M. Flon, N. P. Buu-Hoï et R. Muxart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 86.

([2]) D. S. Tarbell, E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus et T. J. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 77.

([3]) S. Apelgot, *J. Phys. Rad.*, suppl. 7, 18, 1957, p. 78 A.

([4]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et P. Cagniant, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 16.

([5]) C. Heidelberger et M. G. Moldenhauer, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

([6]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2758.

(7) Au sujet des relations entre pouvoir cancérogène et régions K et L, *voir* A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés diéniques conjugués dérivés du citral. Synthèses dans la série de la gem diméthyl-*1 *méthyl-*8 *octaline-*9. Note (*) de M. **MAX MOUSSERON**, Mme **MAGDELEINE MOUSSERON-CANET** et M. **JEAN BOCH**.

Le méthyl-1 géraniol se déshydrate presque totalement avec transposition allylique en diène $C_{11}H_{18}$ (méthyl-1 myrcène) donnant, avec l'acide acrylique, un composé d'addition dégradé en isohexyl-4 méthyl-2 cyclohexanone. Les produits d'addition du diène $C_{11}H_{18}$ conduisent en présence de réactifs acides à la formation de composés bicycliques appartenant à la série de la gem diméthyl-1 méthyl-8 octaline-9.

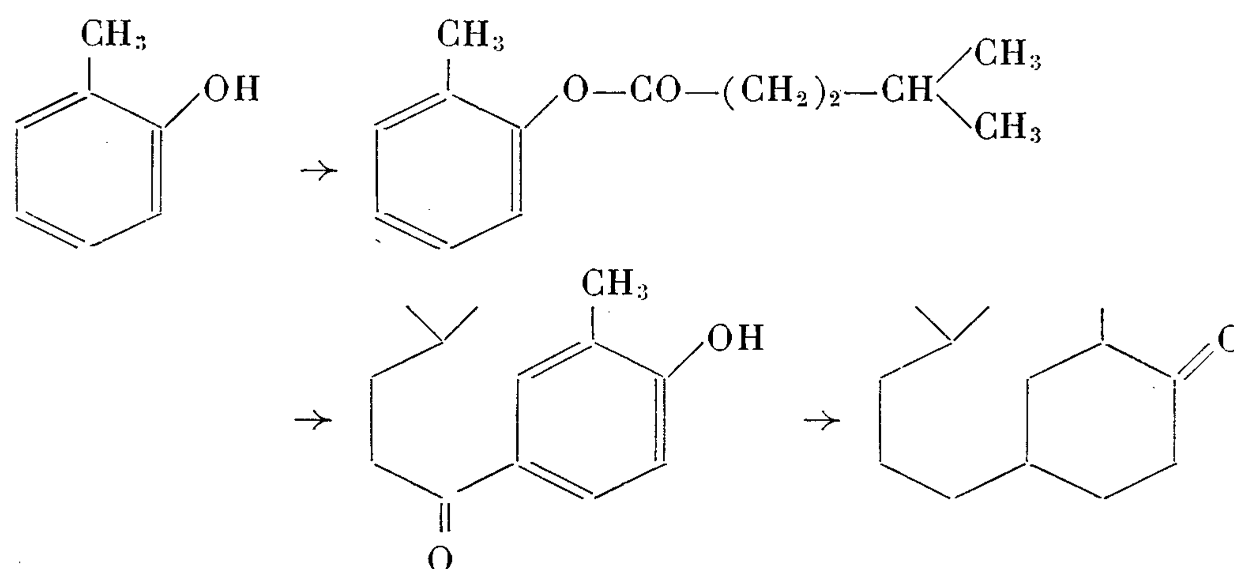
Les caractéristiques du diène $C_{11}H_{18}$ λ max 237 mμ, log ε 4,17 ne donnaient pas d'indication sur la structure de ce composé, la valeur observée s'écartant trop des normes de Woodward. Par contre, la forte valeur du log ε semblait écarter la possibilité d'isomères de sommet voisin, tout au moins en quantité notable. L'examen du spectre infrarouge de ce composé a permis de relever les bandes à 960 cm^{-1} caractéristiques de la structure —CH=CH—CH_3 trans. Le spectre (F_2Ca) permet d'observer une bande méthénique à 3 070-3 076 cm^{-1} caractéristique du méthyl-1 myrcène (1). Les preuves chimiques de la structure envisagée vont être apportées.

Le diène $C_{11}H_{18}$ s'est montré au cours de la condensation de Diels avec les diénophiles courants, un excellent diène et cela dans des conditions normales, quant à la température, la pression et la durée. Cette réactivité permet d'écarter la possibilité d'un diène $C_{11}H_{18}$ disubstitué en 4, du moins pour la portion se condensant aisément (2), (3). Par ébullition du mélange des diènes avec l'acroléine nous avons en effet obtenu avec un rendement de 70 % l'aldéhyde $É_{20}$ 135-140°; DNP F 115° (1) $C_{20}H_{26}O_4N_4$ (trouvé %, N 14,45). Nous avons pu montrer que les produits d'addition du diène $C_{11}H_{18}$ avec divers diénophiles correspondaient au même type de produit : le nitrile formé par ébullition du diène $C_{11}H_{18}$ avec l'acrylonitrile, soumis à l'addition inverse de $AlLiH_4$ est transformé en aldéhyde DNP F 115° (1). Tous les essais d'hydrolyse du nitrile en acide ont échoué, contrairement à ce qui est observé pour le nitrile dérivé du myrcène homologue inférieur de $C_{11}H_{18}$ (4). L'oxydation chromique de l'alcool saturé dérivé de (I) nous a conduit au même acide, S benzyl thiouronium F 128°, identique à celui obtenu par hydrogénation de l'acide formé par condensation du diène $C_{11}H_{18}$ avec l'acide acrylique, S benzyl F 155°. Dès lors il devenait possible d'assurer une structure identique aux divers produits

d'addition; la dégradation de l'acide, S benzyl F 128°, a servi de base à l'identification.

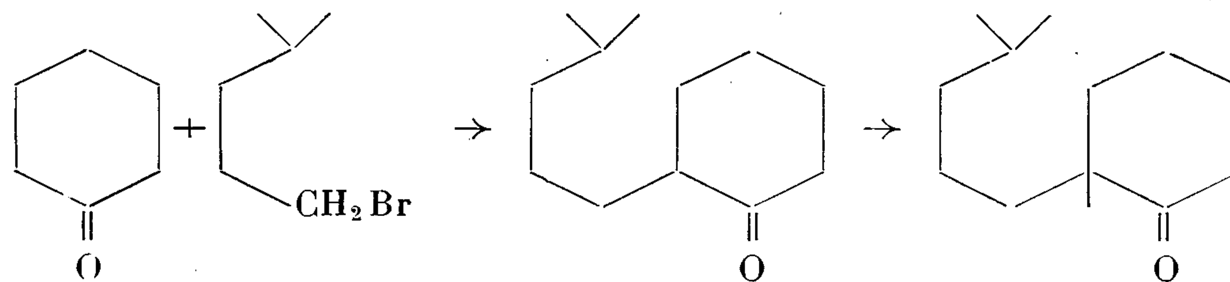
L'acide transformé en chlorure d'acide est dégradé en amine par une réaction de Curtius; l'action de l'hypochlorite de tertiobutyle permet de passer à la cyclanone correspondante, presque totalement constituée par l'isohexyl-4 méthyl-2 cyclohexanone DNP F 112° semicarbazone F 160°. Il se forme aussi une petite quantité de DNP F 75° différente de la DNP de l'isohexyl-2 méthyl-2 cyclohexanone; nous pensons que ce dérivé est peut-être stéréoisomère de l'isohexyl-4 méthyl-2 cyclohexanone DNP F 112° à moins qu'il ne s'agisse d'un dérivé méthyl-1 ociménique.

L'isohexyl-4 méthyl-2 cyclohexanone et l'isohexyl-2 méthyl-2 cyclohexanone qui pouvaient correspondre à la dégradation des produits d'addition du diène $C_{11}H_{18}$ avaient en effet été préparés.



L'orthocrésol chauffé avec le chlorure d'isocaproyle, conduit à l'isocaproate d'orthocrésyle transposé par Cl_3Al en cétone para; la réduction de Clemmensen donne l'isohexyl-4 méthyl-2 phénol, oxydé en isohexyl-4 méthyl-2 cyclohexanone DNP F 112° $C_{19}H_{28}O_4N_4$ (trouvé %, N 15,00) semicarbazone F 160°, $C_{14}H_{27}ON_3$ (trouvé %, N 16,70). L'alcool isohexylique servant de matière première pour la synthèse de l'isohexyl-2 méthyl-2 cyclohexanone a été préparé à partir de l'isocaproate d'éthyle réduit par $AlLiH_4$ (5). Le bromure correspondant se condense avec la cyclohexanone en présence de tertiobutylate de potassium pour donner l'isohexyl-2 cyclohexanone DNP F 121°, $C_{18}H_{26}O_4N_4$ (trouvé %, N 15,60).

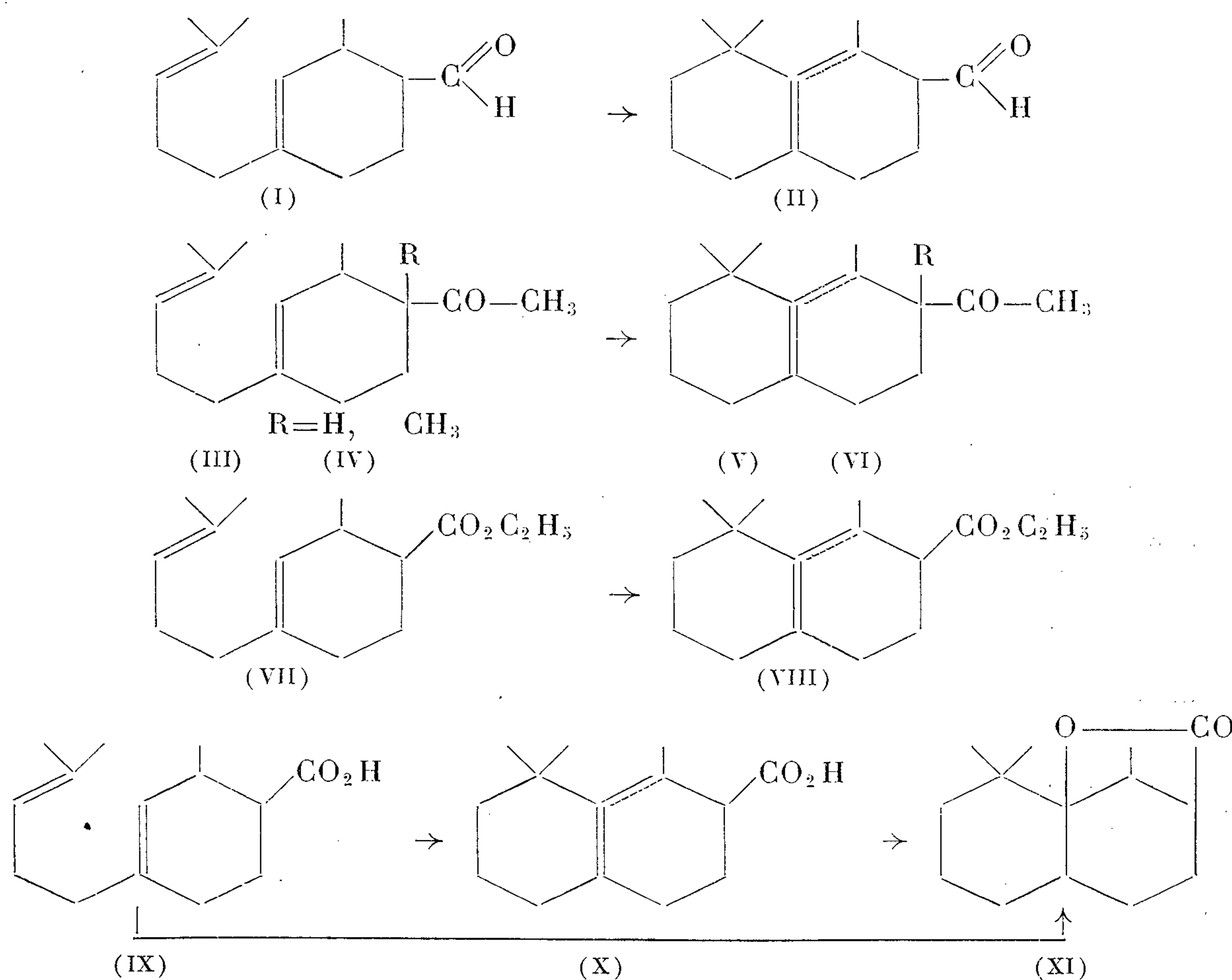
Cette dernière cétone traitée par l'iodure de méthyle en présence de tertiobutylate de potassium conduit à l'isohexyl-2 méthyl-2 cyclohexanone DNP F 85°, $C_{19}H_{28}O_4N_4$ (trouvé %, N 14,80).



Ajoutons que le diène $C_{11}H_{18}$ récupéré des condensations effectuées dans des conditions modérées, puis retraité pendant 60 h à 160° avec l'acroléine a donné naissance à un nouvel aldéhyde DNP F 136°, $C_{20}H_{26}O_4N_4$ (trouvé %, 14,65).

L'apparentement du méthyl-1 myrcène au pipérylène est montré par la spécificité de formation des composés d'addition de structure 1.2; cette orientation est probablement due à l'effet du groupement méthyle.

La structure des composés d'addition du méthyl-1 myrcène étant établie, il devenait possible d'appliquer à ces nouveaux composés les techniques de cyclisation qui nous ont permis de faire connaître à partir des composés d'addition du myrcène, les dérivés de la gem diméthyl-1 octaline-9 ([4]), ([5]).



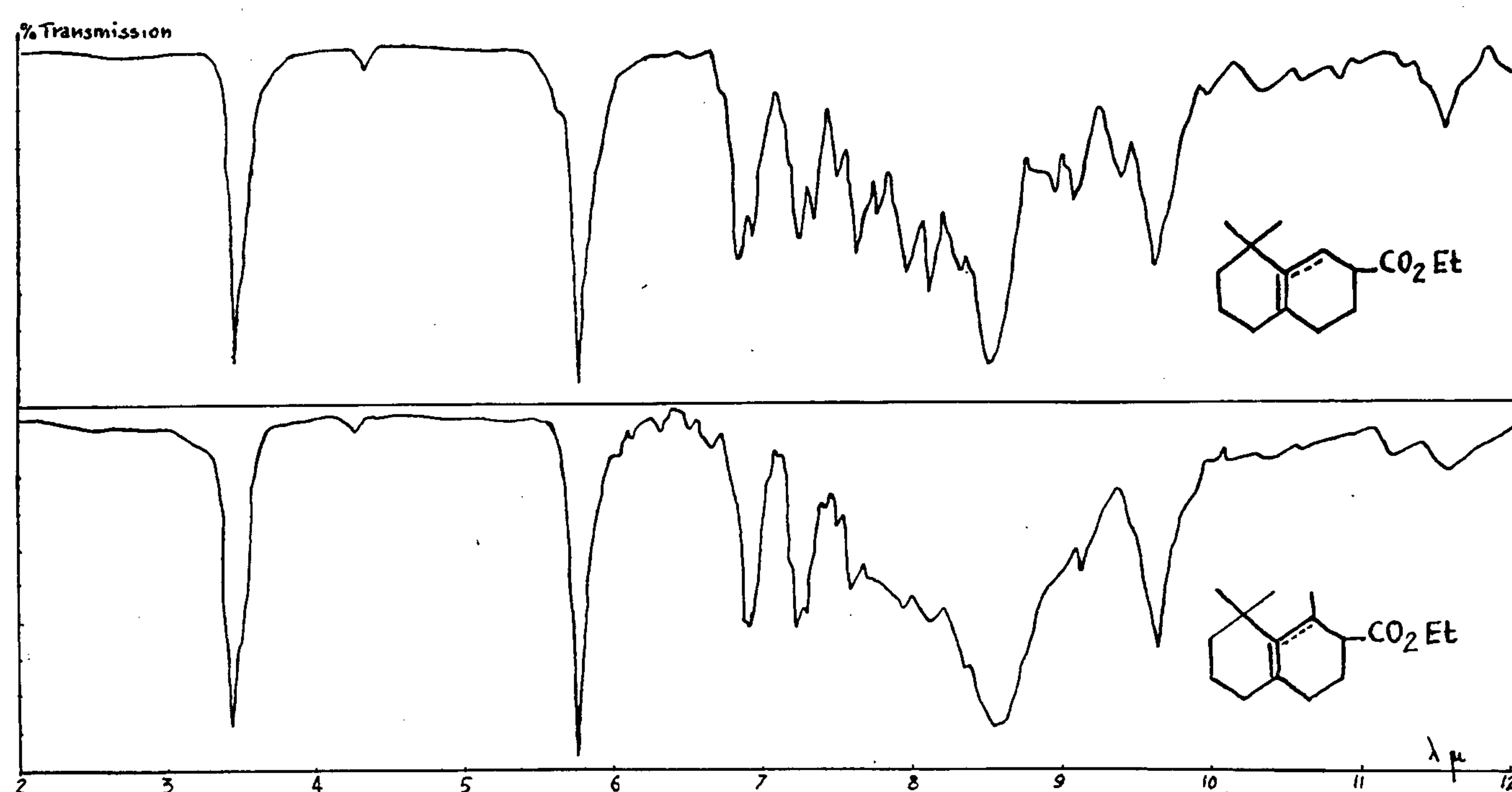
(I) donne (II) par l'intermédiaire de la base de Schiff cyclisé par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ([7]).

(III) et (IV) donnent (V) et (VI) par cyclisation au moyen de PO_4H_3 ([8]) (bande CO à 5,82 μ).

(VII) donne (VIII) par cyclisation au moyen de l'acide formique à 98 % à 70° (bande CO à 5,75 μ).

(IX) donne (X) par PO_4H_3 à 85 % et à 35°; (IX) et (X) donnent (XI) par l'acide formique à 70° (bande CO à 5,65 μ). Les spectres infrarouges de ces composés présentent un aspect moins résolu que ceux des composés bicycliques dérivés du myrcène; un phénomène analogue a pu être observé

dans les spectres de l'ionène et de l'irène que les auteurs attribuent au méthyle en 6 (6). Peut-être faut-il attribuer un rôle semblable au méthyl en 8 pour nos composés dérivés du méthyl-1 myrcène.



Tous les composés bicycliques obtenus, présentent des caractéristiques olfactives voisines de celles des dérivés du myrcène et qui les rend utilisables en parfumerie.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) MOUSSERON, MOUSSERON-CANET et BOCH, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 1811.
(2) *U. S. P.*, 2.564.405, 1951.
(3) DUPONT, DULOU et CHRISTEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 824.
(4) PRELOG, *Annalen*, 603, 1957, p. 3; MOUSSERON-CANET et MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1392.
(5) MOUSSERON et MOUSSERON-CANET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2156.
(6) NAVES et LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1657.
(7) COLOMBI, ROSSHARD SCHINZ et SEIDEL, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 265.
(8) HIBBERT et ANNON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 119.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **MARCEL DELÉPINE** :

Tables de constantes et données numériques. 9. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel*. II. *Triterpénoïdes*, par JEAN-PAUL MATHIEU et GUY OURISSON. Préface de LÉOPOLD RUZICKA.

CORRESPONDANCE.

M. **Radu Codreanu**, de la Faculté des Sciences naturelles de Bucarest, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Maurice Caullery*.

M. le Professeur **C. F. Baeschlin**, de Zollikon (Suisse), fait de même à l'occasion de la mort du R. P. *Pierre Lejay*.

MM. **Henri-V. Vallois**, **Jean Verne** et **Étienne Wolff** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

M. **Pierre Auger** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Physique, par la mort de M. *Frédéric Joliot*.

L'Académie est informée de l' « **International Conference on Co-ordination Chemistry** », qui se tiendra à Londres, du 5 au 11 avril 1959;

Le Secrétaire administratif du **Conseil international des Unions scientifiques (ICSU)** signale la formation, sous les auspices de ce Conseil, de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (UNESCO) et de l' « American Association for the Advancement of Science ». d'un **Special Committee on Oceanografic Research (SCOR)**, qui prépare un **Congrès international océanographique**, à New-York, du 31 août au 12 septembre 1959.

— L'**Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources** communique les résolutions adoptées au cours de l'Assemblée générale tenue par elle à Athènes, en septembre 1958.

M. **Douglas Mc Kie** adresse une série de fascicules relatifs à des questions d'histoire des sciences.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1959. Ouvrage publié par le Bureau des Longitudes spécialement à l'usage des marins;

2° Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. *Dixième anniversaire* 1948-1958;

3° *Les variations des diamètres céphaliques chez le jeune adulte français; étude statistique*, par MM. PIERRE VASSAL et HENRI PINEAU;

4° Société chimique de France. *Célébration du Centenaire de sa fondation.* 16-17 juillet 1957;

5° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique*. Volume I. *Europe* (sous la direction de M. P. PRUVOST). Fascicule 2 *c*. *Suède* (sous la direction de NILS H. MAGNUSSON). Fascicule 3 *a*. *Angleterre, Pays de Galles, Écosse* (sous la direction de MM. W. F. WHITTARD et S. SIMPSON). Fascicules 3 *a*XII. *Paléogène* (sous la direction de M. D. CURRY). Fascicule 5. *Allemagne*.Fascicule 5*h*1. *Tertiaire Allemagne du Nord* (par W. HINSCH). Fascicule 5*b*. *Dévonien* (par F. KUTSCHER et H. SCHMIDT). Volume II. *U. R. S. S.* (sous la direction de B. K. LIKHAREV). Fascicule 3. *Lettres S à Z*;

6° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national Albert. Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicules 91 et 93. *Mission J. de Heinzelin de Braucourt* (1950). Fascicule 5. *Deuxième série*. Fascicules 6 et 7. *Mission d'études vulcanologiques*. Fascicule 3;

7° id. *Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 50 et 52;

8° id. *Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. de Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schoemaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952) Fascicule 10;

9° Académie de la République populaire Roumaine. Biblioteca matematica. I. ALEXANDRU FRODA. *Algebra superioară*;

10° id. Monografii de tehnică. VI. *Tehnica măsurătorilor în construcțiile masive*, de GHEORGHE RUSU;

11° id. Biblioteca medica. X. *Gripa. Aspecte din problemă*, de ADELINA DEREVICI;

12° id. Biblioteca de zootehnie și medicină veterinara. II CONSTANTIN C. CERNĂIANU. *Piroplasme si piroplasmoze*. Volume II;

13° id. *Gușa endemică. Distrofia endemică tireopată. Cercetări monografice, clinice și experimentale*, sub redactia St.-M. MILCU. Volume II.

14° id. *Hidrobiologia. Lucrările comisiei de hidrologie, hidrobiologie si ihtiologie*. I;

15° id. Institutul de biochimie. *Studii și cercetări de biochimie*. 1 et 2.

16° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'astronomie théorique. *Astrografiki dlja severnykh chirot* 80-90° (*Graphiques d'étoiles pour les latitudes septentrionales* 80-90°).

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes simpliciaux abéliens et le théorème des coefficients universels.* Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On introduit des classes fondamentales, éléments de $H^*(X, H_*(X))$, on remonte d'une façon fonctorielle la projection définie dans le théorème des coefficients universels, on redémontre un théorème de Moore.

1. Désignons par $\mathfrak{G}$ la catégorie des groupes simpliciaux abéliens [1];

$$\overline{W}: \quad \mathfrak{G} \Rightarrow \mathfrak{G}$$

le foncteur $\overline{W}$-construction de Eilenberg-Mac Lane [2] et

$$\Omega: \quad \mathfrak{G} \Rightarrow \mathfrak{G}$$

le foncteur de Moore [2] défini de la façon suivante : pour tout G de $\mathfrak{G}$, $\Omega(G) = \bigcup_{k \geq 0} \Omega(G)_k$, où $\Omega(G)_k = \partial_0^{-1}(e_k)$, e_k unité de G_k, les opérateurs ∂ et s dans $\Omega(G)$ sont

$$\partial_i^{\Omega} = \partial_{i+1}, \qquad s_j^{\Omega} = s_{j+1}.$$

Pour tout entier $n \geq 0$, on définit un foncteur

$$\hat{n}: \quad \mathfrak{G} \Rightarrow \mathfrak{G}$$

par $\hat{n}(G) = K(\pi_n(G); n)$ (complexe d'Eilenberg-Mac Lane) [3], et si f est un morphisme de G dans G′ :

$$\hat{n}(f) = \overline{W}^n(f_*), \qquad \text{où} \quad f_*: \quad \pi_n(G) \to \pi_n(G') \qquad \text{induit par } f.$$

Théorème 1. — *Pour tout* $n \geq 0$, *il existe une transformation naturelle* Ψ^n *du foncteur identique* I *dans le foncteur* $\hat{n}$ *tel que l'homomorphisme*

$$\pi_n(G) \to \pi_n(K(\pi_n(G); n)) = \pi_n(G)$$

induit par l'homomorphisme simplicial, Ψ_G^n *soit l'identité.*

La démonstration est fondée sur le lemme.

Lemme. — *Pour chaque* G *de* $\mathfrak{G}$, *l'homomorphisme simplicial*

$$\varphi_G: \quad G \to \overline{W}(\Omega(G))$$

défini par $\varphi_G = \bigcup_{k \geq 0} \varphi_k$:

$$\varphi_k(\xi) = (\xi - s_0\partial_0\xi;\ \partial_0\xi - s_0\partial_0^2\xi;\ \ldots;\ \partial_0^i\xi - s_0\partial_0^{i+1}\xi;\ \ldots;\ \partial_0^{k-1}\xi - s_0\partial_0^k\xi;\ e_0)$$

est une transformation naturelle du foncteur identique I *dans le foncteur* $\overline{W} \circ \Omega$, *composé des foncteurs* Ω *et* $\overline{W}$. *De plus* φ_G *est une équivalence homotopique.*

Supposons le lemme démontré, la démonstration du théorème se fera par récurrence sur n. Pour $n = 0$, il suffira de définir

$$\Psi^0_G(\eta) = \rho(\partial^k_0 \eta) \qquad (\eta \in G_k);$$

ρ est la projection canonique de G_0 sur $\pi_0(G) = G_0/\sim$ [*voir* ([3])]; en remarquant que $K(\pi, 0) = \bigcup_{k \geq 0} \pi$. Si le théorème est vrai pour n, on définit Ψ^{n+1} par

$$\Psi^{n+1}_G = \overline{W}(\Psi^n_{\Omega(G)}) \circ \varphi_G.$$

Corollaire (théorème de Moore). — *Les invariants de Postnikov d'un groupe simplicial abélien sont tous nuls.*

En effet, l'homomorphisme simplicial, produit des Ψ^k_G

$$\overline{\Psi}_G = \prod_{k=0} \Psi^k_G : \quad G \to \prod_{k=0} K(\pi_k(G); k)$$

est une équivalence homotopique. Dans le cas où G est minimal, c'est une bijection ([3]).

2. Désignée par $\mathcal{E}$ la catégorie des ensemble simpliciaux et par

$$j_X : \quad X \to C(X)$$

la transformation naturelle du foncteur identique de $\mathcal{E}$ dans le foncteur C qui à chaque X fait correspondre le groupe simplicial $C(X) = \bigcup_{k \geq 0} C(X)_k$, où $C(X)_k$ est le groupe abélien libre engendré par X_k.

L'application composée

$$\Phi^n_X = \Psi^n_{C(X)} \circ j_X : \quad X \to K(\pi_n(C(X)); n) = K(H_n(X), n)$$

est une transformation naturelle du foncteur identique de $\mathcal{E}$ dans le foncteur composé $\hat{n} \circ C$. La classe d'homotopie de l'application Φ^n_X est caractérisée par une classe

$$\eta^n_X \in H^n(X, H_n(X))$$

bien déterminée. On déduit immédiatement :

Théorème 2. — *Soit f une application simpliciale de* X *dans* Y *et*

$$f^* : \quad H^n(Y, H_n(Y)) \to H^n(X, H_n(Y)); \qquad f_* : \quad H^n(X, H_n(X)) \to H^n(X, H_n(Y))$$

dont le premier est induit par f, et le second par l'homomorphisme de $H_n(X)$ *dans* $H_n(Y)$ *défini par f.*

Alors

(1) $$f^*(\eta^n_Y) = f_*(\eta^n_X).$$

De plus, si p désigne la projection canonique

$$p : \quad H^n(X, H_n(X)) \to \mathrm{Hom}(H_n(X) H_n(X))$$

alors

(2) $$p(\eta_X^n) : \quad H_n(X) \to H_n(X)$$

est l'homomorphisme identique.

On peut montrer ([4]) aussi que les propriétés (1) et (2) caractérisent l'élément η_X^n; ceci permettra de définir :

DÉFINITION. — *L'élément* η_X^n *qui vérifie* (1) *et* (2) *est appelé la* $n^{\text{ième}}$ *classe fondamentale de* X; *c'est un invariant homotopique de* X.

Exemple. — Soit $X = K(\pi, m)$, alors les classes fondamentales

$$\eta_{\pi, m}^n \in H^n(\pi, m, H_n(\pi, m)) \qquad (n \geqq m)$$

sont des opérations cohomologiques relatives aux groupes π et $H_n(\pi, m)$ qui interviennent dans l'étude des groupes d'homologie des fibrés de fibre $K(\pi, m)$.

3. Soit G un groupe abélien. Considérons l'homomorphisme composé

$$\Gamma_X : \quad \text{Hom}(H_n(X), G) \to H^n(X, H_n(X)) \times \text{Hom}(H_n(X), G) \to H^n(X, G)$$

dont le premier est défini par η_X^n et dont le second est classique.

Le théorème 2 entraîne,

THÉORÈME 3. — *Si* p_x *désigne la projection canonique*

$$p_X : \quad H^n(X, G) \to \text{Hom}(H_n(X), G)$$

alors

$$p_X \circ \Gamma_X = 1.$$

De plus si $f : X \to Y$, *on a le diagramme commutatif*

$$\begin{array}{ccc} \text{Hom}(H_n(Y), G) & \xrightarrow{\Gamma_Y} & H^n(Y, G) \\ \downarrow f_* & & \downarrow f^* \\ \text{Hom}(H_n(V), G) & \xrightarrow{\Gamma_X} & H^n(X, G) \end{array}$$

C'est-à-dire, on peut remonter la projection du théorème des coefficients universels d'une façon fonctorielle. Cela est aussi vrai pour la catégorie des complexes de chaînes en appliquant le foncteur de Dold ([5]).

([1]) H. CARTAN, *Séminaire*, 1956-1957, exp. 1.
([2]) J. C. MOORE, *Séminaire Cartan*, 1954-1955, exp. 19.
([3]) J. C. MOORE, *Algebraic Homotopy Theory*, Princeton, 1956.
([4]) La démonstration est due à I. Kupka.
([5]) A. DOLD, *Ann. Math.*, 68, 1958, p. 54.

TOPOLOGIE. — *Classes de Smith. Existence des sections.*

Note (*) de M. CARLOS A. A. DE CARVALHO, présentée par M. Arnaud Denjoy

Cette Note fait suite à une Note antérieure ([1]). Définitions et propriétés des classes de Smith associées à un espace fibré lorsqu'on fait le groupe cyclique Z_p (p premier) opérer sur la base. Existence des sections.

Soit (E, φ, B) un espace fibré, localement trivial. La base B et la fibre F sont des espaces séparés connexes par arcs et B est en plus localement connexe par arcs. Supposons que le groupe cyclique Z_p (p premier), engendré par une transformation $t : E \to E$, opère sur E de façon compatible avec la structure fibrée ($\varphi t = t_B \varphi$). Alors Z_p (engendré par t_B) opère sur B. Soit $B_{\mathcal{F}}$ l'ensemble des points fixes de B par cette opération. Soit $B_c = B - B_{\mathcal{F}}$. Soit $(\tilde{E}', \tilde{\varphi}', B_{\mathcal{F}})$ l'espace fibré induit par l'inclusion $B_{\mathcal{F}} \to B$. De même pour $(\overline{E}'', \overline{\varphi}'', B_c)$ par rapport à l'inclusion $B_c \to B$. $\tilde{E}'$ contient l'ensemble $E_{\mathcal{F}}$ des points fixes de E par l'opération de Z_p sur E. Sur $\overline{E}''$ comme sur B_c, Z_p opère sans points fixes. En général pour passer de $(\tilde{E}', \tilde{\varphi}', B_{\mathcal{F}})$ à un espace fibré $(\tilde{E}, \tilde{\varphi}, B_{\mathcal{F}})$ où $\tilde{E} = \tilde{E}' - E_{\mathcal{F}}$, il faudra ajouter des hypothèses sur le groupe de structure Γ de (E, φ, B). Z_p doit opérer sur la fibre de façon compatible avec Γ.

Nous avons construit en ([1]), par un procédé fonctoriel (donc sans hypothèse supplémentaire sur Γ) l'espace $(\tilde{E}^p_\star, \tilde{\varphi}^p_\star, B)$. Il est le correspondant par rapport à (E^p, φ^p, B^p) de $(\tilde{E}, \tilde{\varphi}, B_{\mathcal{F}})$. Soit $B^p_\star = B^p - \tilde{B}$ ou $\tilde{B}$ est l'image de B par l'application diagonale $B \to B^p$. Soit $(\overline{E}^p, \overline{\varphi}^p, B^p_\star)$ le correspondant espace fibré induit sur $B^p_\star$. Toujours avec la même notation de ([1]), soit $B^{[p]}_\star$ l'espace des orbites relatif au système $(B^p_\star, t_B)$. Désignons par π_B la projection canonique $B^p_\star \to B^{[p]}_\star$. Soit $(\overline{E}'^p, \overline{\varphi}'^p, B^{[p]}_\star)$ l'espace fibré (localement trivial) dont la fibre est $(\overline{\varphi}'^p)^{-1} = \Sigma^p_1 (\overline{\varphi}^p)^{-1} \pi_B^{-1}(x)$ où $x \in B^{[p]}_\star$. Z_p opère sans points fixes sur la fibre $(\overline{\varphi}'^p)^{-1}(x)$. L'espace des orbites relatif au système $(\overline{E}^p, t)$ (resp. $((\overline{\varphi}'^p)^{-1}, t)$) est $\overline{E}^{[p]}$ (resp. F^p). $(\overline{E}^{[p]}, \overline{\varphi}^{[p]}, B^{[p]}_\star)$ est un espace fibré de fibre F^p. Il est évident que $E^p_\star = \tilde{E}^p_\star \cup \overline{E}^p$ et que $E^{[p]}_\star = \tilde{E}^{[p]}_\star \cup \overline{E}^{[p]}$.

Soit ${}^E_B\mu^q_k : H^q(\overline{E}^{[p]}, G) \to H^{q+k}(\overline{E}^{[p]}, G_{(p)})$ (resp. ${}^B\mu^q_k : H^q(B^{[p]}_\star, G) \to H^{q+k}(B^{[p]}_\star, G_{(p)})$) l'homomorphisme de Smith associé au système $(\overline{E}^p, t)$ (resp. $(B^p_\star, t_B)$). Soient ${}^E_B Sm^k_{(p)} \in H^k(\overline{E}^{[p]}, Z_{(p)})$ et ${}^B Sm^k_{(p)} \in H^k(B^{[p]}_\star, Z_{(p)})$ les classes de Smith correspondantes. A partir de ${}^E_B Sm^k_{(p)}$ (resp. ${}^B Sm^k_{(p)}$) on obtient l'indice ${}^E_B I_{(p)}$ (resp. ${}^B I_{(p)}$). Soit ${}^E I_{(p)}$ l'indice obtenu à partir du système $(E^p_\star, t)$. On a ${}^E_B I_{(p)} \leqq {}^B I_{(p)}$ puisque $(\overline{\varphi}^{[p]})^\star\, {}^B Sm^k_{(p)} = {}^E_B Sm^k_{(p)}$. L'inclusion $\overline{E}^p \to E^p_\star$ est une application équivariante par rapport à l'opération de Z_p. On a donc ${}^E_B I_{(p)} \leqq {}^E I_{(p)}$.

L'exemple suivant montre qu'on peut avoir ${}^E_B I_{(p)} \neq {}^B I_{(p)}$. Soit E la sphère S^n fibrée en fibres S^0 sur l'espace projectif réel $P^n_R = B$. D'après Wu-Kupka ([2]) ${}^B I_{(2)} = 2n - 2^\alpha + 1$ où α est le plus grand entier tel que $2^\alpha < n$.

Supposons maintenant que (E, φ, B) possède une section $f : B \to E$. $\overline{f}^p$ est une section de $(\overline{E}^p, \overline{\varphi}^p, B^p_\star)$ où f^p est une section de (E^p, φ^p, B^p). Par passage au quotient on obtient une section $\overline{f}^{[p]}$ de $(\overline{E}^{[p]}, \overline{\varphi}^{[p]}, B^{[p]}_\star)$. Mais $(\overline{f}^{[p]})^\star\, {}^E_B Sm^k_{(p)} = {}^B Sm^k_{(p)}$. Alors ${}^E_B I_{(p)} = {}^B I_{(p)}$.

Théorème. — *Soit* (E, φ, B) *un espace fibré, localement trivial. Supposons que*

l'indice ${}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{B}}\mathrm{I}_{(p)}$ *est fini. Si* ${}^{\mathrm{E}}_{\mathrm{B}}\mathrm{I}_{(p)}$ *est strictement inférieur à* ${}^{\mathrm{B}}\mathrm{I}_{(p)}$ *alors l'espace fibré* (E, φ, B) *ne possède pas de sections.*

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) C. A. A. de Carvalho, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1947.

(2) Wen-Tsu, Wu, Cours à l'Institut H. Poincaré, 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Opérateurs différentiels partiellement hypoelliptiques.* Note (*) de MM. **Lars Gårding** et **Bernard Malgrange**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Soient x et y des coordonnées dans R^m et R^n et soient ξ et η des coordonnées dans C^m et C^n respectivement. Nous écrivons $x\xi = x_1\xi_1 + \ldots$ et $\xi = \xi' + i\xi''$ avec ξ' et ξ'' réels et de même pour $y\eta$ et η. Notons D_x l'ensemble des dérivées $\partial/i\partial x^j$ et de même pour D_y. Rappelons qu'une distribution f définie dans un ouvert Ω de R^{m+n} est dite indéfiniment différentiable en x si, quel que soit l'ouvert $\mathrm{V}_x \times \mathrm{W}_y \subset \Omega$ et la fonction $g \in \mathcal{D}(\mathrm{W}_y)$, la distribution $\int f(x, y)\,\varphi(y)\,dy$ appartient à $\mathcal{E}(\mathrm{V}_x)$ (1). Une telle distribution définit une application indéfiniment différentiable $\mathrm{V}_x \to \mathcal{D}'(\mathrm{W}_y)$. Nous dirons qu'un opérateur différentiel à coefficients constants $\mathrm{P} = \mathrm{P}(\mathrm{D}_x,\ \mathrm{D}_y)$ est hypoelliptique en x si toute f, solution de $\mathrm{P}f = 0$, est indéfiniment différentiable en x. Lorsque $n = 0$, ces opérateurs coïncident avec les opérateurs « complets de type local » de L. Hörmander. Ils sont caractérisés par la condition que $\mathrm{P}(\xi)$ tend vers l'infini avec ξ', uniformément pour ξ'' borné (2).

Théorème. — *Pour que* P *soit hypoelliptique en* x, *il faut et il suffit qu'il ait la forme* $\mathrm{P}_0(\mathrm{D}_x) + \sum \mathrm{P}_j(\mathrm{D}_x)\ \mathrm{Q}_j(\mathrm{D}_y)$ $(j > 0)$, *où* P_0 *est hypoelliptique et les* P_j *sont strictement moins forts que* P_0 [*i.e.* $\mathrm{P}_j(\xi')/\mathrm{P}_0(\xi') \to 0$ pour $\xi' \to \infty$].

Pour $m = 1$, l'hypothèse signifie que les hyperplans $x =$ Cte sont réguliers, i. e. que le coefficient du terme le plus élevé en ξ est indépendant de η. Le théorème permet donc de définir les restrictions de f et de ces dérivées à ces hyperplans.

Pour l'opérateur des ondes, $\mathrm{P}(\xi, \eta) = \xi_1^2 + \ldots + \xi_m^2 - \eta_1^2$, le théorème montre que chaque solution possède des restrictions aux droites « de temps » $x =$ Cte, qui sont des distributions en $y = y_1$.

La démonstration de la nécessité est une généralisation de celle de Hörmander (*loc. cit.*). Posons $\Omega = \mathrm{W}_x \times \mathrm{V}_y$ et soit L l'espace des fonctions localement de carré sommable dans Ω. Alors, l'espace H des solutions $f \in \mathrm{L}$ de $\mathrm{P}f = 0$ est fermé dans L et l'application $f \to g = \int f(x, y)\,\varphi(y)\,dy$ de H dans $\mathcal{E}(\mathrm{V}_x)$ est aussi fermée pour tout $\varphi \in \mathcal{D}(\mathrm{W}_y)$. Donc, en vertu du théorème du graphe fermé,

elle est continue. En particulier, pour tout U relativement compact dans V_x, il existe un ouvert $\mathcal{O}$ relativement compact dans Ω et une constante $c > 0$, tels qu'on ait

$$\sum \int_U \left| \frac{\partial g}{\partial x_j} \right|^2 dx \leq c \int_{\mathcal{O}} |f(x, y)|^2 \, dx \, dy$$

pour tout $f \in H$. Prenons $f = \exp(i\xi x + i\eta y)$ avec $P(\xi, \eta) = 0$; on aura

$$\sum |\xi_j|^2 |\psi(\eta)|^2 \int_U e^{-2\xi'' x} dx \leq c \int_{\mathcal{O}} e^{-\xi'' x - 2\eta'' y} dx \, dy$$

avec $\psi = \int e^{i\eta y} \varphi(y) \, dy$. De là on déduit aussitôt (moyennant des choix convenables de φ) que l'ensemble des zéros de P possède la propriété que ξ' y est borné si η et ξ'' sont bornés. En écrivant P sous la forme $P_0(\xi) + \sum \eta^\alpha P_\alpha(\xi)$ où $\alpha_1 + \ldots + \alpha_n > 0$, on vérifie aisément que cette condition équivaut à la condition du théorème.

Pour démontrer la suffisance, introduisons la norme

$$|F|_{s,t} = \int |F(\xi', \eta')|^2 (1 + |\xi'|^2)^s (1 + |\eta'|^2)^t \, d\xi' \, d\eta',$$

où s et t sont des nombres réels quelconques et $|\xi'|^2 = \xi_1'^2 + \ldots$ et de même pour $|\eta'|^2$. Nous dirons qu'une distribution $f \in \mathcal{D}'(\Omega)$ est d'ordre (s, t) si, quel que soit $\varphi \in \mathcal{D}$, on a $|\mathcal{F} \varphi f|_{s,t} < \infty$, où $\mathcal{F}$ désigne la transformation de Fourier. Il est clair que si f est d'ordre (s, t) et si le degré de $Q(D_y)$ est p, alors Qf est d'ordre $(s, t\text{-}p)$. Soit $P_0 \neq$ Cte et soit Π l'ensemble linéaire des polynomes strictement moins forts que P_0. On peut affirmer qu'il existe un nombre $\sigma > 0$ tel qu'on ait :

(a) ordre $f = (\text{fini}, t)$, ordre $P_0 f = (s, t)$ entraînent : ordre $Rf = (s + \sigma, t)$ pour tout $R \in \Pi$. [Pour $n = 0$, cette propriété est démontrée dans ([3]) et ([4]), la démonstration est analogue dans le cas général].

Soit maintenant $f \in \mathcal{D}'(\Omega)$ vérifiant $Pf = 0$; le théorème étant local, on peut supposer que f est d'ordre fini ([1]) ; donc il existe (s, t) tel que l'hypothèse de (a) soit vérifiée. Alors, de $P_0 f = -\sum Q_j P_j f$ on déduit que $P_0 f$ est d'ordre $(s + \sigma, t - q)$, q étant le plus grand degré des Q. En itérant, on trouve que $P_0 f$ est d'ordre $(s + \rho\sigma, t - \rho q)$ pour tout entier $\rho \geq 0$. En particulier, en posant $R = 1$ dans (a), f est d'ordre $(s + \rho\sigma + \sigma, t - \rho q)$ pour tout ρ, ce qui démontre le théorème.

Remarques. — 1°. Outre l'hypothèse $Pf = 0$, supposons qu'au voisinage de tout point il existe un s tel que f soit d'ordre (s, t) pour tout t. Alors f est indéfiniment différentiable en x et y (noter qu'il ne suffirait pas de remplacer la dernière hypothèse par l'hypothèse que f est indéfiniment différentiable en y).

2° Le raisonnement précédent permet facilement d'établir des propriétés de différentiabilité en x pour les équations avec second membre.

(*) Séance du 1[er] décembre 1658.

(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions.*

(2) L. HÖRMANDER, *Acta Math.*, 94, 1955, chap. 3.

(3) L. HÖRMANDER, *Comm. Pure and Appl. Math.*, 11, n° 2, 1958, p. 197-218.

(4) B. MALGRANGE, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, n° 3, 1957, p. 283-306.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations vectorielles elliptiques.*

Note de Mlle **DENISE HUET**, transmise par M. Jacques Hadamard.

On montre l'hypoellipticité d'une classe d'opérateurs vectoriels elliptiques.

Notations. — E (resp. F) est un espace vectoriel topologique localement convexe séparé complet (1); Γ_E (resp. Γ_F) désigne la famille des semi-normes qui en définit la topologie; $\mathcal{L}_b(E, F)$ est l'espace des applications linéaires continues de E dans F, muni de la topologie de la convergence bornée (2). On utilise les espaces de fonctions à valeurs vectorielles (resp. de distributions à valeurs vectorielles) de M. Schwartz (3) [resp. (4)] en particulier $\mathcal{E}_\Omega(E)$ espace des fonctions indéfiniment dérivables sur l'ouvert Ω de R^n, à valeurs dans E, $\mathcal{S}(E)$ espace des fonctions indéfiniment dérivables à décroissance rapide sur R^n, à valeurs dans E [resp. $\mathcal{D}'(E)$, espace des distributions à valeurs dans E; $\mathcal{S}'(E)$, espace des distributions tempérées à valeurs dans E] et l'espace $L^2(E)$ défini dans (5).

1. ESPACE $\mathcal{H}^s(E)$. — DÉFINITION 1. — *Pour tout nombre réel s, $\mathcal{H}^s(E)$ est l'espace des distributions $T \in \mathcal{S}'(E)$ telles que $(1+r^2)^{s/2}\hat{T}(\xi) \in L^2(E)$, [$\hat{T}(\xi)$ est la transformée de Fourier de T (6)], muni de la topologie définie par la famille de semi-normes*

$$\tilde{p}_s(T) = \left(\int_{R^n} (1+r^2)^s [p(\hat{T}(\xi))]^2 d\xi\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad p \in \Gamma_E.$$

On définira, à partir de $\mathcal{H}^s(E)$ les espaces $\mathcal{H}^\infty(E)$, $\mathcal{H}^s_K(E)$, pour tout compact K de R^n, $\mathcal{L}^s(E)$, $\mathcal{L}^s_\Omega(E)$, de la même façon qu'ont été définis, à partir de $\mathcal{H}^s$, les espaces $\mathcal{H}^\infty$, $\mathcal{H}^s_K$, $\mathcal{L}^s$, $\mathcal{L}^s_\Omega$ (7).

Propriétés. — $\mathcal{H}^s \otimes E$ est dense dans $\mathcal{H}^s(E)$. La dérivation D^r (8) est une application continue de $\mathcal{H}^s(E)$ dans $\mathcal{H}^{s-|r|}(E)$; si α_ν est une suite régularisante, $\alpha_\nu \star T \to T$ dans $\mathcal{H}^s(E)$.

PROPOSITION 1. — *Soit $\alpha(x) \in \mathcal{S}[\mathcal{L}_b(E; F)]$, telle que pour tout entier r (8) et tout polynome Q, l'ensemble $\bigcup_{x \in R^n} QD^r(\alpha(x))$ soit un ensemble équicontinu*

de $\mathcal{L}(E\,;\,F)$. *Soit* β_ε *une suite régularisante avec* $\beta_\varepsilon \leq M/\varepsilon^n$ *et* $|(\partial\beta_\varepsilon/\partial x_i)| \leq M/\varepsilon^{n+1}$. *Alors si* $T \in \mathcal{H}^s(E)$, *on a :* 1° $\alpha T \in \mathcal{H}^s(F)$ *et l'application* $T \to \alpha T$ *est continue de* $\mathcal{H}^s(E)$ *dans* $\mathcal{H}^s(F)$; 2° *quand* $\varepsilon \to 0$, $\alpha(\beta_\varepsilon \star T) - \beta_\varepsilon \star \alpha T \to 0$ *dans* $\mathcal{H}^{s+1}(F)$.

Proposition 2. — K *étant un compact de* R^n, *sur* $\mathcal{H}^s_K(E)$, *pour chaque semi-norme* $p \in \Gamma_E$, *les semi-normes* $p_s(T)$ *et*

$$\tilde{p}^1_s(T) = \left(\int_{|\xi| \geq A} r^{2s}\,[p(\hat{T}(\xi))]^2\,d\xi\right)^{\frac{1}{2}}$$

sont équivalentes.

Proposition 3. — *Les fonctions de* $\mathcal{H}^\infty(E)$ *sont des fonctions indéfiniment dérivables à valeurs dans* E.

2. Hypo-ellipticité de certains opérateurs elliptiques. — Nous dirons que $\alpha(x) \in \mathcal{E}(\mathcal{L}_b(E\,;\,F))$ vérifie l'hypothèse (α), si pour tout entier r, tout compact K de R^n, l'ensemble $\bigcup_{x \in k} D^r(\alpha(x))$ est un ensemble équicontinu de $\mathcal{L}(E\,;\,F)$.

Dans tout ce qui suit D désigne l'opérateur :

$$(1) \qquad D = \sum_{|j| \leq m} \alpha_j(x) D^j$$

dont les coefficients $\alpha_j(x) \in \mathcal{E}[\mathcal{L}_b(E\,;\,F)]$.

Nous posons

$$D_0 = \sum_{|j|=m} \alpha_j(x) D^j$$

et

$$P_{x_0}(\xi) = (2\pi i)^m \sum_{|j|=m} \alpha_j(x_0)\xi^j.$$

Définition 2. — *On dit que* D *est elliptique en* x_0, *si pour chaque semi-norme* $p \in \Gamma_E$, *il existe* $q \in \Gamma_F$, *telle que* $p(e) \leq q(P_{x_0}(\xi)e)$ *pour tout* $e \in E$ *et tout* ξ, *avec* $|\xi| = 1$. D *est dit elliptique, s'il est elliptique en tout point.*

Définition 3. — *On dit que* D *est* H-*elliptique si pour tout point* x_0, *toute semi-norme* $p \in \Gamma_E$, *il existe* $q \in \Gamma_F$, *avec :* 1° $p(e) \leq q(P_{x_0}(\xi)e)$ *pour tout* $e \in E$ *et tout* ξ *vérifiant* $|\xi| = 1$; 2° *pour tout indice de dérivation* r, *tout compact* K *dont* x_0 *est point intérieur, et tout* j, *vérifiant* $|j| = m$, *il existe une constante* C, *telle que* $q(D^r(\alpha_j(x) - \alpha_j(x_0))e) \leq C p(e)$ *pour tout* $e \in E$ *et tout* $x \in K$.

Définition 4. — *On dit que* D *est hypo-elliptique, si, quel que soit l'ouvert* Ω *de* R^n, *toute distribution* $T \in \mathcal{D}'(E)$, *localement d'ordre fini* [*resp. toute distribution* $T \in \mathcal{D}'(E)$ *si* E *est un Banach ou un dual de Fréchet*] *vérifiant* $DT \in \mathcal{E}_\Omega(F)$ *est alors un élément de* $\mathcal{E}_\Omega(E)$.

Théorème 1. — *Tout opérateur* D, H-*elliptique, dont les coefficients vérifient* (α), *est hypo-elliptique.*

Ce théorème se démontre à l'aide des propriétés des espaces $\mathcal{H}^s(E)$ du paragraphe 1.

3. CAS PARTICULIERS. — 1° Si E et F sont des espaces de Banach, tout opérateur elliptique est H-elliptique, et (α) est automatiquement vérifié, donc :

THÉORÈME 2. — *Si* E *et* F *sont des espaces de Banach, tout opérateur* D *elliptique est hypo-elliptique.*

2° E et F étant quelconques, prenons dans (1), $\alpha_j(x) = \alpha_j \in \mathcal{L}_b(E; F)$, pour tout les j vérifiant $|j| = m$ (*i. e.* les coefficients des termes de plus haut degré sont constants). Alors, si D est elliptique, il est H-elliptique. Donc

THÉORÈME 3. — E *et* F *étant quelconques, si les coefficients des termes de plus haut degré de* D *sont constants, ses autres coefficients vérifient* (α), *et s'il est elliptique, il est hypo-elliptique.*

3° Prenons $E = F = \mathcal{D}'_y (y \in R^n)$, et dans (1) :

a. $\alpha_j(x) = a_j(x)$ pour $|j| = m$; $\alpha_j(x) = a_j(x, y) D_y^{r_j}$ pour $|j| \leq m - 1$ où $a_j(x)$ [resp. $a_j(x, y)$] sont des fonctions scalaires indéfiniment dérivables de x (resp. de x et y), et où les $|r_j|$ peuvent être quelconques.

b. $\sum_{|j|=m} a_j(x) \xi^j = 0$ entraîne $\xi = 0$, pour chaque x.

Dans ces conditions D est H-elliptique et ses coefficients vérifient (α); il est donc hypo-elliptique (9).

(1) quasi-complet doit suffire.

(2) BOURBAKI, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. III.

(3) SCHWARTZ, *J. Anal. Math. Israël*, 4, 1954-1956, p. 88.

(4) SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 50.

(5) SCHWARTZ, Séminaire, Paris, 1953-1954.

(6) La transformation de Fourier n'est pas un isomorphisme de $L^2(E)$ sur $L^2(E)$, sauf si E a une structure d'espace de Hilbert.

(7) SCHWARTZ, Bogota, 1956.

(8) On utilise la notation condensée : $r = (r_1, r_2, \ldots, r_n)$ $|r| = r_1 + \ldots + r_n$ et $D^r = \partial^{|r|}/\partial x_1^{r_1} \ldots \partial x_n^{r_n}$.

(9) *Voir* une Note récente de Gårding-Malgrange.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Application d'un principe de E. Goursat dans la théorie des équations aux dérivées partielles du premier ordre.* Note (*) de M. **ROLF NEVANLINNA**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué comment la théorie d'un système d'équations aux dérivées partielles linéaires et homogènes

$$dy = f(x)\, dx y \tag{1}$$

peut être ramenée à l'étude d'un groupe des automorphismes T_l de l'espace linéaire normé L_y^n de dimension $n (\leq \infty)$ dans lequel varie le vecteur y.

Admettant que l'opérateur bilinéaire $f(x)$ soit continu dans une sphère $|x|<r$ de l'espace linéaire normé L_x^m, à toute ligne polygonale l (à l'intérieur de cette sphère), on peut attacher un automorphisme T_l de L_y^n de sorte que

1° $$T_{l_1 l_2} = T_{l_1} T_{l_2};$$
2° $$T_l T_{l^{-1}} = T_{l^{-1}} T_l = \mathcal{I} \quad \text{(transformation identique)}.$$

Pour qu'il existe une solution uniforme du système (1) pour $|x|<r$, il est nécessaire et suffisant que la relation

$$\mathcal{U}_\gamma \equiv T_\gamma - \mathcal{I} = 0 \tag{2}$$

soit valable pour toute ligne polygonale fermée γ.

2. Pour établir une condition différentielle, équivalente à la relation intégrale (2), nous allons suivre une idée, utilisée par E. Goursat dans sa célèbre démonstration du théorème fondamental de Cauchy (sans faire appel à la continuité de la dérivée d'une fonction analytique).

Dans ce but, choisissons $\gamma_0 = x_0 x_1 x_2 x_0$ comme contour d'un triangle situé dans la sphère $|x|<r$. Remplaçons la métrique de l'espace L_x^m par une métrique euclidienne dans le plan de γ_0, de sorte que l'angle au sommet x_0 devienne droit et que $|x_1 - x_0| = |x_2 - x_0|$, et divisons, par la normale $x_0 x'_0 = l$, le triangle donné en deux triangles congruents, aux contours $\gamma_1 = x'_0 x_0 x_1 x'_0$ et $\gamma_2 = x'_0 x_2 x_0 x'_0$. Ceci posé, les postulats 1° et 2° donnent

$$T_{\gamma_0} = T_l^{-1} T_{\gamma_2} T_{\gamma_1} T_l.$$

En posant $\mathcal{U} \equiv T - \mathcal{I}$, il en résulte que

$$\mathcal{U}_{\gamma_0} = (\mathcal{I} + \mathcal{U}_{l^{-1}})(\mathcal{U}_{\gamma_1} + \mathcal{U}_{\gamma_2} + \mathcal{U}_{\gamma_1}\mathcal{U}_{\gamma_2})(\mathcal{I} + \mathcal{U}_l).$$

Supposons $|\mathcal{U}_{\gamma_1}| \geqq |\mathcal{U}_{\gamma_2}|$. Il vient

$$\begin{aligned} |\mathcal{U}_{\gamma_0}| &\leqq (|\mathcal{U}_{\gamma_1}| + |\mathcal{U}_{\gamma_2}| + |\mathcal{U}_{\gamma_1}||\mathcal{U}_{\gamma_2}|)(1 + |\mathcal{U}_l|)(1 + |\mathcal{U}_{l^{-1}}|) \\ &\leqq 2|\mathcal{U}_{\gamma_1}|(1 + |\mathcal{U}_{\gamma_1}|)(1 + |\mathcal{U}_l|)(1 + |\mathcal{U}_{l^{-1}}|). \end{aligned}$$

3. Introduisons maintenant, pour l'ensemble des polygones l ayant une longueur $|l| \leqq \rho$, la limite supérieure

$$\psi(\rho) \equiv \sup |\mathcal{U}_l| \qquad (|l| \leqq \rho).$$

Cette fonction est monotone et l'on aura donc

$$|\mathcal{U}_{\gamma_0}| \leqq 2|\mathcal{U}_{\gamma_1}|(1 + \psi(|\gamma_1|))^3 \leqq 2|\mathcal{U}_1| e^{3\psi(|\gamma_1|)}.$$

Soit Δ_ν, l'aire du triangle limité par γ_ν. On a $\Delta_0 = 2\Delta_1$, et il suit que

$$\frac{|\mathcal{U}_{\gamma_0}|}{\Delta_0} \leqq \frac{|\mathcal{U}_{\gamma_1}|}{\Delta_1} e^{3\psi(|\gamma_1|)}.$$

En répétant ce procédé, on obtiendra une suite de triangles, et l'on aura,

pour $\nu = 1, 2, \ldots,$

(3) $$\frac{|\mathfrak{U}_{\gamma_0}|}{\Delta_0} \leqq \frac{|\mathfrak{U}_\nu|}{\Delta_\nu} e^{3\sum\limits_{i=1} \psi(|\gamma_i|)}.$$

Pour $\nu \to \infty$, les triangles γ_ν convergent vers un point limite bien déterminé.

4. Ajoutons aux postulats 1° et 2° cette condition nouvelle :

3° *L'intégrale*

$$\int_{\rho=0} \frac{\psi(\rho)}{\rho} d\rho$$

est finie.

Si, comme nous l'avons admis, l'opérateur $f(x)$ est une fonction continue de x, le postulat 3° est bien vérifié. En effet, dans ce cas, la tranformation $\mathfrak{U}_l$ satisfait à une condition de Lipschitz : $|\mathfrak{U}_l| \leqq M|l|$, et l'on aura donc $\psi(\rho) = M\rho$.

La condition générale 3° suffit pour assurer la convergence de la série $\sum^{\infty} \psi(|\gamma_\nu|)$ et l'on déduit de (3)

(3') $$\frac{|\mathfrak{U}_{\gamma_0}|}{\Delta_0} \leqq M \frac{|\mathfrak{U}_\nu|}{\Delta_\nu} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots),$$

où M est un nombre fini, indépendant de ν.

5. Étant donné un point x dans $|x| < r$, considérons un plan E (fixe) contenant le point x. Soit Δ_γ, l'aire d'un triangle, limité par γ, et supposons que, pour tout plan E passant par x, les automorphismes T satisfassent à la condition suivante :

4° *Le quotient*

(4) $$\frac{\mathfrak{U}_\gamma}{\Delta_\gamma} \equiv \frac{T_\gamma - \mathfrak{I}}{\Delta_\gamma}$$

tend vers zéro si γ tend vers le point x.

Cela étant, il suit que l'expression au membre droit de l'inégalité (3') s'évanouit pour $\nu \to \infty$, et l'on aura $\mathfrak{U}_{\gamma_0} = T_{\gamma_0} - \mathfrak{I} = 0$.

Nous avons ainsi démontré ce théorème :

Si le groupe des automorphismes T_l associés aux lignes polygonales $l = \overrightarrow{x_1 x_2}$ et ayant les propriétés qualitatives 1° et 2°, satisfait aux postulats quantitatifs 3° et 4°, la transformation T_l est une fonction uniforme des deux points x_1, x_2 :

$$T_l = T(x_1, x_2).$$

La solution générale de l'équation différentielle (1) est définie par l'expression $y(x) = T(x_0, x) y(x_0)$.

6. Si l'on suppose que l'opérateur $f(x)$ admette une dérivée $f'(x)$ continue, on montre aisément que le quotient (4) aura une limite bien déterminée, si γ tend vers un point x du plan E. Soit s un triangle, situé dans E, aux sommets x,

$x+h$, $x+k$. L'aire orientée de s est une forme $\mathrm{D}hk$ réelle, antisymétrique et bilinéaire en h et k. La limite de l'expression (4) devient

$$\frac{\mathcal{U}\gamma}{\Delta\gamma} \to \rho(x) = \frac{1}{\mathrm{D}hk}\Lambda[f'(x)\,hk - f(x)\,hf(x)\,k],$$

où $\Lambda[\ \ ]$ désigne la partie alternée de la forme bilinéaire $[\ \ ]$. En divisant cette forme $\Lambda[\ \ ]$ par la forme $\mathrm{D}hk$, qui est également alternée, le quotient $\rho(x)$ sera indépendant des vecteurs auxiliaires h et k. La condition d'intégrabilité s'exprime par la relation $\rho(x) = 0$.

Interprétons, en particulier, l'équation (1) comme la définition du parallélisme dans une variété différentiable $\mathcal{V}^m$ et introduisons, dans l'espace L_x^m du paramètre local x un système des coordonnées (ce qui est toujours possible, si la dimension m est finie). Un calcul simple montre que la limite $\rho(x)$ est égale à la densité du tenseur riemannien (de degré quatre) de la variété $\mathcal{V}^m$, et l'on retrouve la condition d'intégrabilité classique pour le parallélisme sur la variété $\mathcal{V}^m$.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1953.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Approximation polynomiale pondérée et produits canoniques*. Note (*) de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Paul Montel.

Étude de la croissance d'une fonction holomorphe dans le complémentaire d'un fermé E à l'aide de produits canoniques ayant leurs zéros dans E.

1. Soit E une partie fermée de la droite réelle, p une fonction continue sur E et ne s'y annulant pas. On dit que p est un poids sur E si la suite $\{x^n p(x)\}_{n=0}^{+\infty}$ est totale dans l'espace des fonctions continues sur E et nulles à l'infini. Rappelons les résultats connus suivants (1).

Notant par $\mathrm{W}(\mathrm{E}, p, s)$ la classe des fonctions $\mathrm{F}(z)$ holomorphes dans le complémentaire de E, telles que $|\mathrm{F}(z)| < p(|z|)\,|y|^{-s}$, par $\mathrm{E}_a = \{x; x = y + t, y \in \mathrm{E}, |t| \leq a\}$, on a les implications :

(1.1) *S'il existe une partie discrète* E_1 *de* E, *telle que* $\mathrm{W}(\mathrm{E}_1, p, 1)$ *soit non vide, alors p n'est pas un poids.*

(1.2) *Si* $-\log p(e^\sigma)$ *est une fonction convexe de* σ, $p(x)$ *une fonction paire, et si* $\mathrm{W}(\mathrm{E}_a, p, 0)$ *est vide, alors p est un poids.*

Le problème $\mathrm{W}(\mathrm{E}, p, 0)$ a été étudié en utilisant des méthodes de représentation conforme (2). On se propose de l'aborder par l'étude de potentiels

associés à une mesure par la formule

$$\hat{m}(x) = \int \log | 1 - xt^{-1} | \, dm(t)$$

sans indiquer ici les démonstrations complètes qui seront données dans une autre publication.

On considère l'ensemble des fonctions croissantes localement constantes sur le complémentaire de E; on dira qu'une telle fonction $m \in H^+(E)$ [resp. $m \in H^-(E)$] si $\hat{m}(x) \geqq 0$ pour tout $x \in E$ [resp. $\hat{m}(x) \leqq 0$ pour tout $x \in E$].

On note d'autre part par φ_E la fonction caractéristique de E, par

$$a(x) = \frac{1}{2 \log A} \int_{xA^{-1}}^{xA} \varphi_E(t) \frac{dt}{t},$$

où A désigne une constante fixée. D'autre part on aura à supposer dans certains cas que

(1.3) $$\frac{\log p(x)}{\log p(tx)} = O(1) \quad (x, tx \in E); \qquad |\log t| = O(1).$$

On a les énoncés suivants donnant des conditions nécessaires et des conditions suffisantes dépendant de fonctions arbitraires de H^+ et H^-.

2. *Supposons que p satisfasse à* (1.3) *et qu'on puisse trouver* $m \in H^+(E)$ *tel que*

$$\int_E \frac{\log p(x)}{a(x) m(x)} \frac{dx}{x} > -\infty,$$

alors on peut trouver une partie discrète $E_1 \subset E$, *telle que* $W(E_1, p, 1)$ *soit non vide*.

3. *Supposons qu'on puisse trouver* $m \in H^-(E)$ *tel que*

(3.1) $$\liminf \frac{-\hat{m}(-x)}{\log p(x)} < +\infty$$

alors $W(E, p, 0)$ *est vide*.

Remarque. — On peut remplacer (3.1) par la condition

$$\liminf \frac{-1}{\log p(x)} \left[2 \int_1^x m(t) \frac{dt}{t} - \hat{m}(x) \right] < \infty.$$

Les énoncés 2 et 3 ramènent le problème à la détermination de fonctions d'épreuve des classes H^+ et H^-. Ces fonctions pourront être choisies adéquates au cas particulier considéré. Donnons quelques exemples :

4. D'abord un résultat général.

(4.1) *Posons* $\lambda(x) = 1/2 \int_1^x \varphi_E(t)(dt/t)$, *alors* $e^{\lambda(x)} \in H^+$.

Ce résultat peut être précisé moyennant des hypothèses supplémentaires.

(4.2) *Supposons que* $\lim a(x) = 0$, *posons*

$$\lambda^*(x) = \int_1^x \frac{1}{a(t)\,|\log a(t)|}\,\varphi_E(t)\,\frac{dt}{t}$$

alors quelle que soit la constante k, $e^{k\lambda^*(x)} \in H^+$.

(4.3) *Supposons que* $\limsup a(x) < 1$, *alors on peut trouver* $\alpha > 1$ *tel que* $e^{\alpha\lambda(x)} \in H^+$.

Ceci montre qu'un résultat de Knatzelson ([3]) ne peut pas être sensiblement amélioré.

(4.4) *Supposons que* E *soit la réunion d'intervalles* $[a_k, b_k]$, *tels que* $\log b_k - \log a_k \to \infty$, *alors* $e^{\beta\lambda(x)} \in H^-(E)$ *pour tout* $\beta > 1$.

Ce résultat est à rapprocher de (4.1).

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) P. MALLIAVIN et S. MANDELBROJT, *E. Norm. Sup.*, 75, 1958, p. 49-56.

(2) S. MANDELBROJT, *General Theorems of closure*, Rice Institute Pamphlet, 1951, p. 58.

(3) KNATZELSON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 211.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Espaces métriques aléatoires.* Note (*) de MM. **Berthold Schweizer** et **Abe Sklar**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Les espaces métriques aléatoires, définis par M. K. Menger en 1942 ([1]), sont des généralisations des espaces métriques ordinaires. Au lieu d'un nombre, une fonction F_{pq} de répartition est associée à chaque paire de points p, q. Pour tout x réel, on interprète la valeur $F_{pq}(x)$ comme la probabilité que la distance entre p et q soit $< x$. On retrouve l'espace métrique ordinaire avec la distance $d(p, q)$ comme cas particulier en choisissant $F_{pq}(x) = 0$ pour $x \leq d(p, q)$ et $F_{pq}(x) = 1$ pour $x > d(p, q)$. Les fonctions F_{pq}, dont les valeurs sont comprises en $[0, 1]$, sont non décroissantes et continues à gauche et elles satisfont aux conditions suivantes :

(1) $F_{pq}(x) = 1$ pour tout $x > 0$ si $p = q$, et en ce cas seulement;

(2) $F_{pq}(0) = 0$;

(3) $F_{pq}(x) = F_{qp}(x)$ pour tout x;

(4) Si $F_{pq}(x) = 1$ et $F_{qr}(y) = 1$, il s'ensuit que $F_{pr}(x + y) = 1$.

Les conditions (1), (2) et (3) sont des généralisations directes des axiomes d'identité, de positivité et de symétrie donnés par M. Fréchet pour un espace métrique ordinaire ([2]). La condition (4) exprime une généralisation, pour ainsi dire, minimale de l'inégalité triangulaire ordinaire. Il se peut que $F_{pq}(x) < 1$ pour tout p, q et x. En ce cas, la condition (4) est satisfaite par défaut. Deux conditions plus fortes ont été formulées par Menger ([3]) et par A. Wald ([4]). Elles sont, respectivement :

(4m) $$F_{pr}(x + y) \geq T(F_{pq}(x), F_{qr}(y)),$$

où T est une fonction définie pour $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$ et telle que

(a) $$0 \leq T(a, b) \leq 1 \quad \text{pour tout } a \text{ et } b;$$
(b) $$T(c, d) \geq T(a, b) \quad \text{pour} \quad c \geq a, \quad d \geq b;$$
(c) $$T(a, b) = T(b, a);$$
(d) $$T(1, 1) = 1;$$
(e) $$T(a, 1) > 0 \quad \text{pour} \quad a > 0.$$
(4w) $$F_{pr}(x) \geq (F_{pq} \star F_{qr})(x), \quad \text{où} \quad (F_{pq} \star F_{qr})(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{pq}(x-y)\, dF_{qr}(y).$$

LEMME. — *Si l'espace contient plus d'un point et satisfait à la condition* (4m) *on a* $T(a, 1) \leq a$ *pour au moins un nombre a tel que* $0 < a < 1$.

Ce lemme nous induit à remplacer les conditions (a), (d), (e) de (4m) par la condition

(a′) $$T(0, 0) = 0 \quad \text{et} \quad T(a, 1) = a \quad \text{pour tout nombre } a.$$

Nous y ajoutons pour tout triplet de nombres a, b, c, la condition

(d′) $$T(T(a, b), c) = T(a, T(b, c)),$$

qui permet l'extension de (4m) à une inégalité polygonale. Nous appellerons un espace métrique aléatoire tel qu'en l'inégalité (4m) la fonction T satisfasse (a′), (b), (c), (d′) un *espace mengérien*. Pareillement, nous appellerons un espace satisfaisant l'inégalité (4w) un *espace waldien*. On peut démontrer :

THÉORÈME 1. — *Un espace waldien est un espace mengérien pour* $T(a, b) = ab$. *D'autre part, il y a des espaces mengériens qui ne sont pas waldiens.*

On trouve des exemples d'espaces mengériens, non waldiens même parmi les espaces que nous appellerons *simples*. Un espace simple est dérivé d'un espace métrique ordinaire E par moyen d'une fonction de répartition G telle que $G(0) = 0$ en définissant

$$F_{pq}(x) = G\left(\frac{x}{d(p, q)}\right),$$

pour tout x, où $d(p, q)$ est la distance en E. Évidemment, les espaces métriques ordinaires sont simples.

THÉORÈME 2. — *Tous les espaces simples sont espaces mengériens sous un choix quelconque de* T *satisfaisant* (a′), (b), (c), (d′).

Dans l'espace simple, dérivé de E, les moyens (s'ils existent) des fonctions F_{pq} sont proportionnels aux $d(p, q)$ et déterminent donc un espace métrique ordinaire en homothétie avec E. D'autres espaces métriques en homothétie avec E correspondent aux médianes, aux modes (si elles sont uniques), etc.

D'autres espaces métriques aléatoires se forment de la manière suivante : Si p, q, ... sont des variables aléatoires sur un espace métrique avec la distance d, alors aussi $d(p, q)$ en est une. On obtient un espace métrique aléatoire en définissant F_{pq} comme fonction de répartition de $d(p, q)$. D'un

intérêt particulier est le cas où p, q, ... sont des variables aléatoires gaussiennes indépendantes et d'une symétrie sphérique sur un espace euclidien E^n. Nous appellerons ces espaces *normaux*.

THÉORÈME 3. — *Dans un espace normal, les moyens des fonctions* F_{pq} *forment un espace métrique qui est asymptotique à* E^n *pour les grandes distances, bien qu'il soit non euclidien localement. Si la distance euclidienne entre les moyens de p et q approche zéro, le moyen de* F_{pq} *approche une limite positive. Ainsi, dans la métrique formée avec les moyens des* F_{pq}, *toute distance entre deux points distincts surpasse un certain nombre positif.*

THÉORÈME 4. — *Tous les espaces normaux sont mengériens pour*

$$T(a, b) = \text{Max}(a + b - 1, 0).$$

On peut choisir T *tel que l'espace normal ne soit pas mengérien, par exemple, en posant* $T(a, b) = ab$.

D'après le théorème 1, aucun espace normal n'est waldien.

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(1) *Voir* K. MENGER, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 28, 1942, p. 535-537.

(2) Dans le même ordre d'idées, un problème assez différent a été étudié récemment. M. A. ŠPAČEK, *Czechoslovak Mathematical Journal*, 6, 1956, p. 72-73, a étudié une mesure probabiliste pour certaines classes de fonctions définies pour les paires de points d'un espace. Il demande que la probabilité de la classe des métriques classiques au sens de M. Fréchet soit 1. La relation entre les idées de M. Špaček et les espaces métriques aléatoires au sens de M. Menger est le sujet d'une Note qui paraîtra ailleurs.

(3) *Loc. cit.*

(4) A. WALD, *On a statistical Generalization of Metric Spaces. Proc. Nat. Acad. sci. U. S. A.*, 29, 1943, p. 196-197. *Voir* aussi K. MENGER, *Ibid.*, 37, 1951, p. 226-228 et *Mém. Sc. math.*, 124. Paris, 1954.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement supersonique linéarisé autour d'un cône de faible section.* Note de M. **ROBERT LEGENDRE** présentée par M. Maurice Roy.

Pour une définition convenable de la surface du cône, le calcul du potentiel est ramené à la résolution d'une équation différentielle.

1. Le calcul de l'écoulement supersonique autour d'un cône, développé notamment par P. Germain (1) et qui a fait l'objet de Notes antérieures (2), est fondé sur deux hypothèses :

a. l'équation, satisfaite par le potentiel, peut être linéarisée par substitution de constantes aux dérivées premières;

b. les génératrices du cône, supposé assez plat, peuvent être remplacées, dans la condition de tangence, par leurs projections sur un plan moyen.

L'hypothèse b fait apparaître, au contour apparent, des singularités factices. Elle est remplacée ci-après par une discussion de la condition de tangence.

2. Le potentiel φ est la partie réelle de Φ :

$$\Phi = xf(\omega) - i\mathrm{R}f_\omega, \qquad \omega = i\ln\frac{x+\mathrm{R}}{\beta(y+iz)} = i\ln\frac{\beta(y-iz)}{x-\mathrm{R}},$$
$$\beta^2 = \mathrm{M}^2 - 1, \qquad r^2 = y^2 + z^2, \qquad \mathrm{R}^2 = x^2 - \beta^2 r^2,$$

où M est le nombre de Mach, $Oxyz$, un trièdre trirectangulaire; Ox, l'axe parallèle à la vitesse à l'infini amont.

L'image du cône obstacle dans le plan de $\xi = e^{i\omega}$ est une courbe fermée, supposée intérieure au cercle de rayon 1 qui est l'image du cône de Mach, et dont la forme est étoilée pour que sa tangente soit, presque partout, peu distante de l'origine.

3. Un premier artifice est l'expression de ω en fonction de v, potentiel complexe de l'écoulement irrotationnel d'un fluide incompressible autour de l'image du cône obstacle dans l'espace annulaire compris entre cette image et l'image du cône de Mach. v est choisi réel sur le cône obstacle et varie de un pour un tour. La partie imaginaire de v sur le cône Mach est désignée par $-\tau/4$. Les paramètres directeurs du cône obstacle sont

$$\omega_v + \overline{\omega}_{\overline{v}}, \qquad -\beta(\cos\omega\,\overline{\omega}_v + \cos\overline{\omega}\,\omega_v), \qquad -\beta(\sin\omega\,\overline{\omega}_v + \sin\overline{\omega}\,\omega_v).$$

4. La condition de tangence a pour expression

$$\frac{\omega_v + \overline{\omega}_v}{\beta^2}\left[1 + \mathcal{R}\left(f - \frac{\omega_{vv}}{\omega_v^3}f_v + \frac{f_{vv}}{\omega_v^2}\right)\right]$$
$$= \frac{\sin(\overline{\omega}-\omega)}{i}\mathcal{R}(if_v) + \cos(\overline{\omega}-\omega)\mathcal{R}\left(\frac{\omega_{vv}}{\omega_v^2}f_v - \frac{f_{vv}}{\omega_v}\right) + \mathcal{R}\left(\frac{\overline{\omega}_{\overline{v}}\,\omega_{vv}}{\omega_v^3}f_v - \frac{f_{vv}}{\omega_v^2}\right).$$

Si la parenthèse du premier membre est, pour une linéarisation cohérente, confondue avec un, la condition prend la forme

$$1 = \mathrm{A}(v)\mathcal{R}(if_v) + \mathrm{B}(v)\mathcal{R}(if_{vv}) + \mathrm{C}(v)\mathcal{R}(f_v) + \mathrm{D}(v)\mathcal{R}(f_{vv}).$$

La discussion montre que $\mathrm{C}(v)/\mathrm{A}(v)$ et $\mathrm{D}(v)/\mathrm{B}(v)$, nuls lorsque ω_v est purement imaginaire, sont négligeables sur les branches étoilées de l'image du cône obstacle tant que la courbure de celui-ci et la courbure des équipotentielles du champ $v(\xi)$ sont faibles auprès de un. D'autre part $\mathrm{C}(v)/\mathrm{A}(v)$ et $\mathrm{D}(v)/\mathrm{A}(v)$ sont négligeables au centre de l'étoile même si les courbures sont assez fortes. Le résultat subsiste, avec une approximation moins bonne, aux extrémités courbées des branches de l'étoile, au moins au voisinage des extremum de ξ. En définitive, la condition de tangence est, en première approximation

$$1 \sim \mathrm{A}(v)\mathcal{R}(if_v) + \mathrm{B}(v)\mathcal{R}(if_{vv}).$$

5. Un second artifice est la représentation de f par une intégrale d'une

quantité réelle, mais singulière sur le cône obstacle :

$$f=\int_0^1 \frac{\alpha(v_0)}{\pi}\ln\frac{\theta(v-v_0,\tau)}{\theta_3(v-v_0,\tau)}\,dv_0$$

où θ et θ_3 sont les fonctions thêtaelliptiques ayant des zéros respectivement en $v=v_0$ et $v=v_0-(\tau/2.)$ Il peut être vérifié que f et Φ sont imaginaires ainsi que Φ_x, Φ_y, Φ_z sur le cône de Mach. D'autre part sur l'obstacle :

$$\mathcal{R}(if_v)=-\alpha(v),\qquad \mathcal{R}(if_{vv})=-\alpha_v(v),$$
$$A(v)\,\alpha(v)+B(v)\,\alpha_v(v)+1=0$$

et cette équation différentielle peut être intégrée à partir des zéros de $B(v)$ qui sont les extremum de $|\xi|$. Le résultat doit être balancé entre deux zéros.

Le balancement est simplifié s'il existe une symétrie car α_v doit changer de signe en même temps que $B(v)$ sur l'axe de symétrie.

6. Une seconde approximation est fournie par la condition de tangence exacte, où les termes précédemment négligés sont en facteur de $\mathcal{R}(f)$, $\mathcal{R}(f_v)$, $\mathcal{R}(f_{vv})$, $\mathcal{R}(if_v)$, $\mathcal{R}(if_{vv})$, avec des coefficients petits. Les deux derniers termes sont déjà connus et les premiers sont des intégrales portant sur $\alpha(v_0)$ qu'il suffit de remplacer par la première approximation. L'équation différentielle à résoudre reste alors de même forme qu'au paragraphe 5.

7. La définition ci-après de $\omega(v)$ facilite le contrôle de la forme étoilée :

$$\operatorname{tg}\frac{\omega}{2}=\frac{\operatorname{tg}\frac{\omega'}{2}-\varepsilon}{1-\varepsilon\operatorname{tg}\frac{\omega'}{2}},\qquad \sum_1^m \Omega_p=2\pi,\qquad \Omega_p>0,$$

$$\omega'=-\frac{i}{\pi}\sum_1^m \Omega_p\ln\frac{\theta\left(v-v_p-\frac{\tau'-\tau}{4},\tau\right)}{\theta_3\left(v-v_p-\frac{\tau'-\tau}{4},\tau'\right)}+\sum a_n\sin 2\pi_n\left(v+\frac{\tau}{4}\right)+\sum b_n\cos 2\pi_n\left(v+\frac{\tau}{4}\right),$$

ε est un paramètre d'incidence, $(\tau'-\tau)/i>0$ un paramètre d'épaisseur, tous deux petits. Les Ω_p sont les angles de calage des branches de l'étoile dont les v_p déterminent les longueurs. Les a_n, b_n, réels, sont des paramètres de forme, petits au second ordre.

(1) *Théorie des écoulements coniques* (Publication O. N. E. R. A., n° 34, 1949).
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 730; 244, 1957, p. 1878 et 245, 1957, p. 889.

RELATIVITÉ. — *Étude algébrique d'un certain type de tenseurs de courbure. Le cas 3 de Petrov*. Note de M. **Louis Bel**, présentée par M. Georges Darmois.

Étude algébrique du tenseur de courbure admettant un vecteur $\vec{l}$ tel que : $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda=0$, $\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}l^\alpha l^\lambda=0$, quand $R_{\alpha\beta}=0$. Le cas 3 de Petrov.

1. Soient $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ [1] la métrique hyperbolique normale définie sur V_4, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure, $\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur ainsi défini :

$$\star R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\gamma\delta}{}_{,\lambda\mu} \qquad (\eta, \text{ forme élément de volume}).$$

L'espace vectoriel tangent en x, T_x, étant rapporté à la base $(\vec{e}_\alpha)$, H_{IJ} et $\star H_{IJ}$ [1] désignent les composantes de ces deux tenseurs rapportés à la base $E_I = \vec{e}_\alpha \wedge \vec{e}_\beta$ [2] induite par $(\vec{e}_\alpha)$ dans $T_x^{(2)\wedge}$ (sous-espace des tenseurs antisymétriques d'ordre 2). Nous supposons par la suite que $R_{\alpha\beta} = 0 (R_{\alpha\beta} = g^{\mu\nu} R_{\alpha\mu,\beta\nu})$ et que $(\vec{e}_\alpha)$ est toujours un repère orthonormé $(\vec{e}_0^{\,2} = +1)$. Par rapport à un $(\vec{e}_\alpha)$ quelconque la matrice (H_{IJ}) s'écrit

(1)
$$(H_{IJ}) = \begin{pmatrix} X_{ij} & Z_{ij} \\ Z_{ij} & -X_{ij} \end{pmatrix} \quad (^1)$$
$$\Sigma_i X_{ii} = 0, \quad \Sigma_i Z_{ii} = 0,$$

(X_{ij}) et (Z_{ij}) sont les matrices des composantes d'espace de deux tenseurs associés d'une part à $\vec{e}_0$, d'autre à H_{IJ} et $\star H_{IJ}$ respectivement.

2. S'il existe un vecteur $\vec{l}$ tel que

(2)
$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha l^\lambda = 0, \qquad \star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha l^\lambda = 0,$$

$\vec{l}$ est nécessairement isotrope. Supposons $(\vec{e}_\alpha)$ tel que $\vec{l} = \vec{e}_0 + \vec{e}_1$ ($\vec{l}$ sera désormais ainsi défini). De (2) il vient

(3)
$$\begin{cases} X_{21} + Z_{31} = 0, & X_{31} - Z_{21} = 0, \\ X_{22} + Z_{32} = 0, & X_{32} - Z_{22} = 0, \qquad X_{11} = Z_{11} = 0, \\ X_{23} + Z_{33} = 0, & X_{33} - Z_{23} = 0, \end{cases}$$

et par un calcul direct on voit que

(4)
$$A = B = \det(H_{IJ}) = 0 \qquad \left(A = \frac{1}{2} H_{IJ} H^{IJ},\ B = \frac{1}{2} H_{IJ} \star H^{IJ}\right).$$

Inversement, supposons (4) satisfaites. Puisque $\det(H_{IJ}) = 0$, il existe un tenseur antisymétrique $F^{\alpha\beta}(F^I)$ tel que $H_{IJ} F^I = 0$. Ou encore

(5)
$$X_{ij} u^i + Z_{ij} v^i = 0, \qquad X_{ij} u^i - Z_{ij} v^i = 0$$

$(u^\alpha = \star F^{\alpha 0},\ v^\alpha = F^{\alpha 0})$. Si $F^{\alpha\beta}$ est singulier, $\vec{u}.\vec{v} = 0$, $\vec{u}^2 = \vec{v}^2$. $\vec{u}$ et $\vec{v}$ étant orthogonaux à $\vec{e}_0$ on peut choisir un $(\vec{e}_\alpha)$ tel que $\vec{u} = k\vec{e}_2$, $\vec{v} = k\vec{e}_3$. D'après (5) et (1), (3) sont satisfaites et $\vec{l}$ satisfait (2). Si $F^{\alpha\beta}$ est régulier nous pouvons choisir un $(\vec{e}_\alpha)$ qui soit repère principal. $\vec{u}$ et $\vec{v}$ sont alors colinéaires : $\vec{u} = k\vec{e}$, $\vec{v} = k'\vec{e}\ (\vec{e}^{\,2} = -1)$. De (5) il vient : $X_{ij} e^i = Z_{ij} e^i = 0$. Si $\vec{e} = \vec{e}_1$ (ceci est

toujours possible), (X_{ij}) et (Z_{ij}) prennent la forme

$$(X_{ij})=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & -\alpha \end{pmatrix}, \qquad (Z_{ij})=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & \Phi \\ 0 & \Phi & -\sigma \end{pmatrix}$$

et les scalaires A et B deviennent

$$A=2(\alpha^2+\beta^2-\sigma^2-\Phi^2), \qquad B=4(\alpha\sigma+\beta\Phi).$$

Les solutions du système d'équations $A=B=0$ sont :

$$(S_1) \qquad \alpha=-\Phi, \qquad \beta=\sigma;$$
$$(S_2) \qquad \alpha=\Phi, \qquad \beta=-\sigma.$$

Pour (S_1) $\vec{l}$ satisfait

$$(6) \qquad R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha=0, \qquad \star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha=0$$

et *a fortiori* (2). Le résultat reste valable pour S_2 en échangeant $\vec{e}_4$ en $-\vec{e}_1$. Ainsi : $A=B=\det(H_{IJ})=0$ *sont des conditions nécessaires et suffisantes pour qu'il existe un vecteur* $\vec{l}$ *tel que* (2) *soient satisfaites.*

3. Il existe toujours un $(\vec{e}_\alpha)$ tel que (X_{ij}) et (Z_{ij}) prennent l'une des trois formes suivantes [3]

$$(C_1) \qquad (X_{ij})=\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}, \qquad (Z_{ij})=\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{pmatrix}$$
$$(\Sigma_i\alpha_i=0,\ \Sigma_i\beta_i=0);$$

$$(C_2) \qquad (X_{ij})=\begin{pmatrix} -2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \alpha+\sigma \end{pmatrix}, \qquad (Z_{ij})=\begin{pmatrix} -2\beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \sigma \\ 0 & \sigma & -\beta \end{pmatrix};$$

$$(C_3) \qquad (X_{ij})=\begin{pmatrix} 0 & -\sigma & 0 \\ -\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (Z_{ij})=\begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma \\ 0 & 0 & 0 \\ \sigma & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pour (C_1), (4) entraînent $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}=0$. Pour (C_2) elles entraînent $\alpha=\beta=0$. $\vec{l}$ satisfait alors à (6) (cas 2 spécial). (4) sont satisfaites pour C_3. Ainsi : *si* $A=B=\text{dét}\,(H_{IJ})=0$, H_{IJ} *appartient soit au cas 2 spécial, soit au cas* 3.

4. Supposons que H_{IJ} appartient en chaque point d'un domaine D de V_4 au cas 3 et soit $(\vec{e}_\alpha)$ le repère pour lequel (X_{ij}) et (Z_{ij}) prennent la forme indiquée ci-dessus. Le tenseur

$$T_{\beta\gamma,\mu\nu}=g_{\beta\gamma}g_{\mu\nu}A-R^\alpha{}_{\beta,}{}^\lambda{}_\mu R_{\alpha\gamma,\lambda\nu}-R^\alpha{}_{\beta,}{}^\lambda{}_\nu R_{\alpha\gamma,\lambda\mu} \quad [4]$$

admet la réduction

$$T_{\beta\gamma,\mu\nu}=-2\sigma^2(P_{\mu\nu}l_\beta l_\gamma+P_{\beta\gamma}l_\mu l_\nu+Q_{\beta\gamma}Q_{\mu\nu}+G_{\beta\gamma}G_{\mu\nu}),$$

où

$$P_{\mu\nu} = e_{(0)\mu}e_{(0)\nu} - e_{(1)\mu}e_{(1)\nu} + e_{(2)\mu}e_{(2)\nu} + e_{(3)\mu}e_{(3)\nu},$$
$$Q_{\mu\nu} = e_{(2)\mu}l_\nu + e_{(2)\nu}l_\mu, \qquad G_{\mu\nu} = e_{(3)\mu}l_\nu + e_{(3)\nu}l_\mu.$$

De $\nabla_\beta T^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = 0$ [4] il vient

$$-l^\mu e^\nu_{(2)} \nabla_\beta T^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = -4\sigma^2 l_\gamma e^\nu_{(2)} l^\beta \nabla_\beta l_\nu = 0,$$
$$-l^\mu e^\nu_{(3)} \nabla_\beta T^\beta{}_{\gamma,\mu\nu} = -4\sigma^2 l_\gamma e^\nu_{(3)} l^\beta \nabla_\beta l_\nu = 0,$$

soit

$$e^\nu_{(2)} l^\beta \nabla_\beta l_\nu = 0, \qquad e^\nu_{(3)} l^\beta \nabla_\beta l_\nu = 0.$$

Mais $l^\beta \nabla_\beta l_\nu$ étant aussi orthogonal à $\vec{l}$ on doit avoir

$$l^\beta \nabla_\beta l_\nu = a l_\nu.$$

Ainsi : *Les trajectoires du champ de vecteur $\vec{l}$ sont des géodésiques isotropes de la métrique.*

(1) $\alpha, \beta \ldots = 0, 1, 2, 3$; $i, j \ldots = 1, 2, 3$; $I, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

(2) La correspondance entre indices α et I se fait conformément à

$$\begin{pmatrix} 23 & 31 & 12 & 10 & 20 & 30 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{pmatrix}.$$

(3) PETROV, *Sc. Not. Kazan State Univ.*, **114**, 1954, p. 55.

(4) BEL, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1094.

STATISTIQUES QUANTIQUES. — *Fonction de partition d'un gaz de Bose-Einstein imparfait (problème de l'hélium liquide).* Note (*) de M. **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

On calcule au premier ordre en a/λ, le grand potentiel de Krammers d'un système de bosons en interaction, où a est la longueur de diffusion du potentiel et λ la longueur d'onde thermique. On utilise le concept de *toron* introduit par E. W. Montroll et J. C. Ward (1).

1. On considère un système de N particules de coordonnées $\vec{r}_i$ obéissant à la statistique de Bose-Einstein et constitué de sphères impénétrables de rayon a. Cette dernière particularité équivaut à l'existence d'un certain potentiel d'interaction par paires $U(r_{ij}) = U_\alpha$. La fonction de partition est la trace du propagateur K du système [défini dans (1)]. On peut montrer (2) que, en appelant K_α le propagateur relatif à la paire de particules, numérotée α, et K_0 le propagateur correspondant à une interaction nulle, et en posant $L_\alpha = K_\alpha - K_0$ et $X_\alpha = U_\alpha K_\alpha$, on a

$$K = K_0 - \sum_{(\alpha)} L_\alpha + \sum_{\alpha \neq \beta} L_\alpha X_\beta + \ldots, \qquad (1)$$

L_α et X_α étant du premier ordre en a, on se bornera au calcul des deux premiers termes de (1).

2. En raison de la statistique choisie, K_α est un produit dont chaque facteur fait intervenir un cycle de permutation de particules prises disjointement parmi N. Un seul cycle contient l'interaction U_α; soit $K(n_1, n_2)$ le facteur correspondant; n_1 et n_2 étant les nombres en lesquels est partagé n, nombre d'éléments du cycle, par la ligne d'interaction. On utilisera les notations suivantes

$$\beta = \frac{1}{kT}, \qquad \lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkt}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \alpha = 2\pi\lambda^{-2} = N_1\alpha_1 = N_2\alpha_2;$$

$$n_1 = N_1 + 1, \qquad n_2 = N_2 + 1; \qquad \vec{r}_1 = \vec{R} - \vec{r}, \qquad \vec{r}_2 = \vec{R} + \vec{r};$$

$$\vec{r}'_1 = \vec{R}' - \vec{r}', \qquad \vec{r}'_2 = \vec{R}' + \vec{r}', \qquad \gamma = (\vec{r}, \vec{r}').$$

$K(n_1, n_2)$ est le produit des facteurs suivants

$$(2)\quad \begin{cases} K_1 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\alpha_1^{\frac{3}{2}} \exp - \dfrac{\alpha_1}{2}(\vec{r}'_1 - \vec{r}_1)^2; \qquad K_2 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\alpha_2^{\frac{3}{2}} \exp - \dfrac{\alpha_2}{2}(\vec{r}'_2 - \vec{r}_2)^2; \\ K_{\text{ext}} = (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{3}{2}} \exp - \alpha\left(\vec{R}' - \vec{R}\right)^2; \qquad K_{\text{int}} = \dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1) f_l(r, r') P_l(\cos\gamma); \end{cases}$$

avec

$$f_l(r, r') = \int_0^\infty u_{k,l}(r') u_{k,l}(r)\, e^{-\beta E(k)}\, dk,$$

$u_{kl}(r)$ étant la fonction d'onde radiale, réelle et normalisée d'une particule de masse $2m$ soumise au potentiel central $U(2r)$, et $E(k)$ la valeur propre lui correspondant.

En tenant compte des ondes s seulement et des termes premier ordre en a/λ, l'évaluation de la trace de K, conduit à la somme de deux termes dont l'un correspond aux particules libres ($a = 0$) et dont l'autre est égal à

$$(3)\qquad Q(n_1, n_2) = -\frac{4a}{\lambda^4}\left(\frac{1}{n_1 n_2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

3. Il résulte d'arguments très généraux ([3]), ([1]), ([4]) que le grand potentiel q est donné par la relation

$$(4)\qquad \frac{q}{V} = \frac{1}{V}\,\mathrm{Ln}\, Z = \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n,$$

où V est le volume, Z la grande fonction de partition et b_n la contribution d'un groupe de n particules, soit appartenant à un même cycle (toron), soit appartenant à différents cycles connectés entre eux par une ligne d'interaction.

Dans le cas qui nous concerne, on a

$$b_n = b_n^{(0)} + \sum_{n_1 + n_2 = n} Q(n_1, n_2) + \frac{1}{\lambda^3} O\left(\frac{a^2}{\lambda^2}\right),$$

où $b_n^{(0)}$ correspond au gaz libre. En posant

$$\zeta(s, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s} \qquad (s > 1).$$

on obtient finalement :

$$\frac{\lambda^3 q}{V} = \zeta\left(\frac{5}{2}, z\right) - \frac{4a}{\lambda}\left[\zeta\left(\frac{3}{2}, z\right)\right]^2 + O\left(\frac{a^2}{\lambda^2}\right). \tag{5}$$

(*) Séance du 17 novembre 1958.

(1) E. W. MONTROLL et J. C. WARD, *Phys. of Fluids*, 1, 1958, p. 55.

(2) A. SIEGERT et I. TERAMOTO, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1232.

(3) B. KAHN et G. E. UHLENBECK, *Physica*, 5, 1938, p. 399.

(4) F. COSTER, *Nuclear Physics*, 7, 1948, p. 421.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie de l'inertie de D. W. Sciama* (1) *et D. Park* (2) *et sur la relation de la « longueur élémentaire » λ aux constantes universelles c, h,* G. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose un système d'unités tel que $\lambda = c\tau$, $c\lambda\mu = h$, $\mu G_{(\lambda,\mu)} = c^2\lambda$ (λ, τ, μ, quanta de longueur, temps, masse; c, h, constantes de la relativité restreinte et des quanta; $G_{(\lambda,\mu)}$, définition microphysique de la constante de gravitation. La loi d'inertie devient alors $\mathbf{F} = Im\boldsymbol{\gamma}$, avec $I = 2G_{(\lambda,\mu)}M/\pi c^2 R$; M, masse totale et R, rayon du cosmos sphérique d'Einstein.

1. Il est bien connu que l'expression $h^{1/2}G^{1/2}c^{-3/2}$, où G désigne la constante de la gravitation de Newton, a dimension de longueur, et que, valant environ $4{,}05.10^{-33}$ cm, elle est d'un ordre de grandeur bien inférieur à celui de la « longueur élémentaire » λ, de quelque 10^{-12} cm, dont l'introduction paraît souhaitable en microphysique. Ce fait a intrigué nombre de théoriciens (3). Nous voulons montrer que la solution de cette difficulté semble bien se trouver implicitement contenue dans l'idée remarquable que se font D. W. Sciama (1) et D. Park (2) du phénomène de l'inertie.

2. Sciama et Park admettent que la constante universelle I de la loi d'inertie de Galilée-Newton $\mathbf{F} = Im\boldsymbol{\gamma}$, qui a la dimension 0 et se trouve égalée à 1 dans les systèmes d'unités usuels, représente en réalité la valeur du fond non nul du potentiel de la gravitation universelle GM/c^2L, où M désigne la masse totale (supposée finie) du cosmos, et L une distance moyenne des masses. Selon cette idée, *la définition usuelle de l'unité de force implique l'adoption d'une relation entre les unités de longueur et de masse conduisant à une simplification des formules de la cosmologie*. S'il en est ainsi, *on ne doit pas s'étonner que les conséquences de cette définition conduisent en microphysique à une définition*

aberrante du quantum de longueur; en effet, il n'y a aucune raison pour que le rapport M/L de la cosmologie se trouve être égal au rapport des quanta naturels de masse et de longueur, μ/λ, tels que $c\lambda\mu = h$.

Mais alors, le remède à la difficulté qu'on a dite s'offre de lui-même : il consiste évidemment à réintroduire le degré de liberté $I = GM/c^2L$ (ce qui revient à modifier la définition de l'unité de force ainsi que la manière dont la masse inerte entrera dans les formules) de sorte qu'on puisse imposer la liaison nouvelle $G_{(\lambda,\mu)}\,\mu/c^2\lambda = 1$, où λ désignera telle valeur jugée convenable pour le quantum de longueur, et μ le quantum de masse correspondant par la formule $c\lambda\mu = h$; $G_{(\lambda,\mu)}$ désigne la nouvelle définition microphysique de la constante de gravitation.

3. Que l'idée de Sciama et de Park soit effectivement juste ressort de toute la cosmologie relativiste; par exemple, en théorie du cosmos sphérique d'Einstein (que nous adopterons ici pour fixer les idées et abréger le discours) on a la relation $2GM = \pi c^2 R$, où R désigne le « rayon du cosmos ». Des relations analogues valent avec les divers modèles cosmologiques.

Si, comme on vient de le proposer, on réintroduit explicitement la constante universelle I dans la formule de Galilée, il faudra (toutes choses inchangées d'ailleurs) remplacer partout les masses *inertes* $m_{(i)}$ par $Im_{(i)}$. En théorie de la gravitation, il faudra donc remplacer partout G par $G_{(\lambda,\mu)}/I$ ce qui, en théorie cosmologique d'Einstein, fournira précisément la relation escomptée $2\,G_{(\lambda,\mu)}\,M/\pi c^2 R = I$.

4. Explicitons les expressions des constantes $G_{(\lambda,\mu)}$ et I dont nous proposons l'introduction, en fonction de c et de h, des longueur λ et masse μ élémentaires ($c\lambda\mu = h$), du rayon R et de la masse M du cosmos (dans le cas du cosmos sphérique d'Einstein) :

$$G_{(\lambda,\mu)} = \frac{c^2\lambda}{\mu} = \frac{c^3\lambda^2}{h},$$

$$I = I_{(\lambda,\mu)} = \frac{G_{(\lambda,\mu)}}{G} = \frac{\lambda}{L}\,\frac{M}{\mu} = \frac{2\lambda M}{\pi R\mu};$$

au facteur $2/\pi$ près (en théorie du cosmos sphérique d'Einstein) *le nouveau coefficient d'inertie* I *égale le rapport des mesures de la masse et du rayon du cosmos en termes de la masse et de la longueur élémentaires* (*ou fondamentales*).

5. *En résumé,* nous ne présentons évidemment pas le précédent système d'unités comme un système pratique. Nous le proposons en liaison avec les présentes tentatives de théorie générale des champs et des particules, en montrant qu'il existe une définition microphysique naturelle de la constante de gravitation liée à l'hypothèse d'une longueur et d'une masse élémentaires, et en soulignant avec Sciama [1] et Park [2] qu'une implication cosmologique est dissimulée sous la définition traditionnelle de l'unité de force.

On n'a peut être pas assez remarqué que cette idée frappante se retrouve

comme conséquence des cosmologies relativistes, et il est assez saisissant que, dès l'avènement de la Mécanique rationnelle, le rapport de la masse totale au rayon du cosmos (évalués en unités physiques usuelles) se soit peut-être implicitement trouvé connu à une très bonne approximation.

(1) *Month. Not. Roy. Ast. Soc.*, 113, 1953, p. 34.
(2) *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 16.
(3) *Voir* par exemple O. KLEIN *in Cinquantenaire de la théorie de la relativité*, Berne, 1956, p. 60-61, ou J. R. OPPENHEIMER, Conférences à la Sorbonne de 1958 (non publiées).

THERMOCINÉTIQUE. — *La véritable équation de la chaleur.*

Note de M. **PIERRE VERNOTTE**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

L'équation classique de la chaleur est du type $DV_{xx} = V_t$: c'est essentiellement une équation de diffusion, et elle traduit aussi bien la diffusion de la matière ou de la vitesse que celle de la température; et c'est parfois comme équation de diffusion de la matière qu'elle a été étudiée. Pour la démontrer, on admet implicitement que la loi fondamentale du flux à diffuser (proportionnalité à un gradient) s'établit instantanément, et l'on sait que cela entraîne — ce qui est physiquement irrecevable — la transmission instantanée, à toute distance, d'une perturbation. N'ayant pas eu connaissance de certains travaux antérieurs, nous avions indiqué (1) que l'équation de la chaleur devait être du type « équation des télégraphistes », ce qui, en particulier, faisait disparaître le paradoxe. En fait, une telle équation avait été déjà proposée, établie sur des bases statistiques. Il ne saurait être question de reconstituer les raisonnements des divers auteurs, aussi désirons-nous simplement marquer ici, par opposition, en quoi notre contribution semble originale.

Dans sa conférence *Considérations générales sur la diffusion atmosphérique* (2), A. S. Monin se réfère en particulier aux travaux de U. A. Fock (1926), E. S. Lyapin (1948). Les particules par lesquelles s'exerce la diffusion turbulente ont une vitesse limitée et relèvent avec leur mouvement d'un processus de Markov. Au flux S s'ajoute alors le terme $(2\,a)^{-1}\,S_t$, a étant une fréquence caractéristique des fluctuations turbulentes, essentiellement limitée. On arrive alors à l'équation des télégraphistes. De son côté, S. Goldstein, dans son Mémoire *Sur la diffusion par mouvements discontinus et l'équation des télégraphistes* (3), décrit un mécanisme statistique selon lequel des particules, animées d'une vitesse v pendant un bref intervalle de temps τ, prennent dans l'intervalle suivant, avec la même vitesse, une direction au hasard, relevant d'un processus de Markov. A la limite, la durée τ tendant vers zéro en même temps que le

nombre des trajets élémentaires augmente indéfiniment de façon que la durée t du parcours soit finie, la proportion des particules qui ont atteint une distance donnée (c'est bien un problème de diffusion) au bout d'un temps donné se calcule par une équation des télégraphistes. Et C. Cattaneo, dans son Mémoire *Sur la conduction de la chaleur* [4] présente une seconde approximation de la théorie maxwellienne de la conduction thermique des gaz, la valeur finie de la vitesse des molécules empêchant la relation entre le flux et le gradient d'être établie instantanément, d'où un calcul conduisant, là encore, à l'équation des télégraphistes.

Ces théories qui conduisent toutes, incontestablement, à la nouvelle forme à donner à l'équation de la diffusion, reposent sur des principes statistiques. Le dernier auteur cité, se référant à la Théorie cinétique des gaz, a donné, lui, à son travail, une base nettement physique. Il ne semble pas en être de même des autres dont la statistique est purement formelle. Or, si les Probabilités constituent un admirable corps de doctrine, leur application aux problèmes physiques demande quelque précision supplémentaire (comment le processus posé s'établit-il en fait, et d'abord le pourrait-il?) ou quelque nuance (la probabilité d'une erreur expérimentale très grande doit être tenue, non pour extrêmement petite, mais pour absolument nulle). Or, les auteurs font tous reposer l'existence d'un terme supplémentaire dans l'équation sur le caractère essentiellement borné des vitesses d'agitation, caractère borné qui est, ou contraire à la théorie, ou arbitrairement posé. Ces théories antérieures, si remarquables soient-elles (et de toute manière elles ont le mérite d'avoir conduit à l'équation des télégraphistes) seraient donc peut-être, en un certain sens, à la fois trop savantes et insuffisamment assises. C'est à quoi s'est trouvée répondre, dès nos premières Notes [5], notre propre conception.

Toutes les tentatives d'explication de la chaleur ont reposé sur une conception mécanique. Assez vagues encore avec Poisson [5] qui y voyait l'effet de projectiles moléculaires lancés à grande vitesse (il s'est même référé à des précurseurs), elles ont pris forme avec la Théorie cinétique des gaz, puis avec celle, beaucoup moins précise, des solides et des liquides, explications dans lesquelles la chaleur était fondamentalement une énergie cinétique d'agitation ou de vibration, et la conduction, un échange de quantité de mouvement. Considérant donc, d'une façon très générale, la chaleur comme la manifestation macroscopique d'une organisation intime de principe purement mécanique sur laquelle nous n'avions pas besoin de rien savoir de précis (faut-il rappeler que la physique théorique cherchait systématiquement à se rattacher à des modèles mécaniques), et qui n'est même pas nécessairement la conséquence d'une structure discontinue de la matière, nous avons pensé que ce caractère de phénomène essentiellement mécanique suggérait d'introduire à la base de la théorie la nécessité

d'une inertie; ce que nous réalisons, en première approximation, en rendant tributaire d'une constante de temps T la loi fondamentale du flux Φ. Nous le rappelions au début, cela vaut pour tout ce qui peut être diffusé, dans quelque milieu que ce soit. Comme nous l'avons montré, on aboutit ainsi, sans aucun calcul, en combinant la nouvelle loi de diffusion (1) posée *a priori*, avec un principe conservatif, à l'équation des télégraphistes, dont les coefficients reçoivent une interprétation intuitive.

Nous ajouterons aujourd'hui une précision importante. Si notre conception ne fait appel à aucune théorie statistique, on n'en est pas moins persuadé qu'un tel mécanisme profond existe en fait, d'où il suit que si les particules diffusantes possèdent bien une vitesse de plus grande fréquence, leur vitesse, cependant, n'est pas bornée, et, pour n'avoir pas eu à en parler, on n'en retomberait pas moins sur la difficulté signalée. Mais, sans que les auteurs cités semblent s'en être rendu compte, cette difficulté se résout immédiatement. En effet, une vitesse de particules tend à imposer (proportionnelle à son inverse) une constante de temps T qui, dans les équations, multiplie la dérivée, par rapport au temps, de la portion φ correspondante du flux. A la vitesse infiniment grande correspondra donc une contribution infiniment petite, laquelle, si elle était seule, ferait disparaître le terme hyperbolique de l'équation; mais il s'y ajoute les autres termes $T\varphi_t$ qui sont tous de même signe et dont la résultante est donc différente de zéro. On peut alors écrire un terme $T\Phi_t$ certainement différent de zéro, et le caractère hyperbolique est sauvegardé.

Dans un autre travail nous examinerons ce qu'il y a lieu de penser, à la lumière de la nouvelle équation de la chaleur, de la possibilité d'une propagation.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154.
(2) *International Symposium on atmospheric diffusion and air pollution*, Oxford, 1958.
(3) Q. J. Mec, *Appl. Math.*, 4, 1951, p. 129.
(4) *Atti del seminario matematico e fisico della Universita di Modena*, 3, 1948.
(5) *Comptes rendus*, 22, 1948, p. 43 et 114.
(6) *Théorie mathématique de la chaleur*, 1835, Introduction, chap. I et Note II.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination comparée des caractéristiques des ondes explosives dans les mélanges gazeux.* Note (*) de MM. **Jacques Brossard** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Les caractéristiques des gaz brûlés immédiatement derrière l'onde explosive (état Chapman-Jouguet) dans un mélange gazeux peuvent être déterminées soit par calcul *a priori* à l'aide de données thermodynamiques (1), (2), (3), (4), (5) soit à partir de la loi D (p_1, T_1) déduite des mesures de la

célérité D de l'onde explosive aux diverses pressions p_1 et températures T_1 initiales de l'explosif [6], [7].

Les expériences précisant cette loi étant toutefois encore peu nombreuses nous avons recherché s'il n'était pas tout de même possible d'en déduire assez d'éléments pour un calcul approché des caractéristiques précédentes.

L'examen des données relatives aux mélanges $2\,H_2 + O_2$ et $C_2H_2 + O_2$ pour lequel $D(p_1)$ et $D(T_1)$ sont connues [3], [8], nous a montré que

$$l_v = n_T + l_p = -\varepsilon n_T \quad (^9) \qquad (\varepsilon = 0{,}1 \text{ et } 0{,}03 \text{ respectivement})$$

et que la connaissance de n_T et de l_p avec une précision de l'ordre de 7 % par exemple ou, respectivement de 5 à 10 %, était suffisante pour permettre le calcul des caractéristiques des gaz brûlés avec une précision voisine (de l'ordre de 2-3 %) de celle que permet actuellement le calcul *a priori*.

En notant $l_v = 0$ avec une incertitude de l'ordre de celle avec laquelle il suffirait de connaître n_T pour pouvoir déterminer ces caractéristiques avec une erreur de quelques pour-cent, on voit que si l'on se contente de cette précision, la connaissance de la seule loi $D(p_1)$ peut être suffisante puisque $l_v = 0$ entraîne $l_p = -n_T$.

2. La loi $D(p_1)$ ayant été précisée [10] dans le cas d'un certain nombre de mélanges H_2/O_2, $H_2/O_2/N_2$, C_2H_2/O_2, sous la forme

$$D = D_0 + \beta \log \frac{p}{p_0}, \tag{1}$$

nous en avons déduit les valeurs correspondantes de $n_T = \beta/D$ (à $T_1 = 298^\circ$ K et $p_1 = 1$ atm), et après avoir résolu l'équation :

$$\sigma^2 - 2\,K\sigma - L = 0. \tag{2}$$

où

$$l_p = n_T, \qquad a_1 = \sqrt{\gamma_1 N_1 R T_1}$$

et

$$\left\{ \begin{aligned} K &= \frac{D^2}{D^2 - a_1^2}\left[1 + \gamma_1 n_T + (\gamma_1 - 1) l_p\right], \\ L &= \frac{(\gamma_1 - 1) D^2}{D^2 - a_1^2}\left[1 + \gamma_1 \frac{D^2}{a_1^2} n_T + \left(\gamma_1 \frac{D_2}{a_1^2} - 1\right) l_p\right] \end{aligned} \right\} \quad (^{11}) \tag{3}$$

qui résulte de la nouvelle relation de la théorie hydrodynamique [éq. (12′) de [6]], déterminé

$$\mu = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sigma}{\sigma - 1}, \qquad \bar{\omega} = \frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{D^2}{p_1 v_1 \sigma}, \qquad a_2 = \frac{D}{\mu}, \qquad \Gamma_2 = \left(\frac{\partial H_2}{\partial E_2}\right)_{S_2} = \frac{a_2^2}{p_2 v_2}. \tag{4}$$

3. L'examen des tableaux résumant les principaux résultats de ces calculs ainsi que ceux des calculs *a priori* de divers auteurs (complétés par nous, en ce

qui concerne μ, a_2 et Γ_2) montre que, si β est connu avec une erreur [12] :

a. supérieure à $\pm 10\%$; une très bonne concordance (à ± 6 à 8% près) dans l'ensemble ;

b. inférieure à $\pm 10\%$; certains calculs *a priori* fournissent des valeurs des caractéristiques différant de celles déduites par nous, dans des proportions qui dépassent la précision des calculs.

TABLEAU I.

Mélanges H_2+O_2 ($p_1 = 1$ atm).

H_2 (%).	D (m/s).	μ.	$\bar{\omega}$.	a_2 (m/s).	Γ_2.	Observations.
80,0	(3 270)	1,74	16,2	1 880	1,22	$n_T = 4,31.10^{-2}$, d'après [10]
	3 427	1,76	17,3	1 950	1,24	D'après [4]
	3 354	1,78	17,3	1 880	1,21	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)
75,0	(3 140)	1,75	17,8	1 795	1,21	$n_T = 3,46.10^{-2}$, d'après [10]
	3 160	1,77	17,9	1 780	1,23	D'après [4]
	3 100	1,78	17,8	1 780	1,21	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)
66,7	(2 880)	1,76	19,0	1 640	1,20	$n_T = 2,41.10^{-2}$, d'après [10]
	(2 821)	1,77	18,6	1 595	1,23	$n_T = 3,65.10^{-2}$, $l_p = -4,01.10^{-2}$ [8]
	2 852	1,78	18,06	1 600	1,22	D'après [4]
	2 806	1,78	18,05	1 575	1,21	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)
50,0	(2 320)	1,76	17,5	1 315	1,20	$n_T = 1,87.10^{-2}$, d'après [10]
	2 332	1,76	17,1	1 330	1,24	D'après [4]
	2 302	1,81	17,4	1 270	1,18	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)
33,3	(1 920)	1,78	15,9	1 030	1,16	$n_T = 0,23.10^{-2}$, d'après [10]
	1 940	1,75	15,3	1 110	1,25	D'après [4]
	1 925	1,74	15,3	1 110	1,27	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)
25,0	(1 850)	1,86	15,9	995	1,06	$n_T = -5,56.10^{-2}$, d'après [10]
	1 747	1,73	13,8	1 010	1,16	D'après [4]
	1 732	1,76	14,1	983	1,22	D'après [1] ($T_1 = 291°K$)

Le désaccord ainsi mis en évidence confirme la remarque faite par R. A. Gross et A. K. Oppenheim [13] au sujet de la rigueur des calculs *a priori* de certains auteurs. Ces derniers [1], [4], [5] en faisant intervenir le rapport $\gamma_2 = Cp_2/cv_2$ à la place de Γ_2, ont effectué leurs calculs comme si les équilibres de dissociation dans les gaz brûlés étaient figés, ce qui est contraire aux hypothèses de la théorie et entraîne dans certains cas des conséquences qu'il est maintenant possible de prévoir.

4. *Remarque.* — Certaines valeurs de D (mélanges à 80 % et 25 % de H_2 par exemple) données par Cook [10] étant plus nettement différentes de celles données par les calculs *a priori*, la comparaison des résultats doit être faite avec plus de circonspection. On notera en outre que contrairement à tous les mélanges, celui à 25 % de H_2, a d'après Cook un coefficient $\beta < 0$. C'est à ce fait anormal que doit être attribuée la valeur de Γ_2 trouvée par nous.

TABLEAU II.

Mélange $C_2H_2 + O_2$ ($p_1 = 1$ atm).

D (m/s).	μ.	$\overline{\varpi}$.	a_2 (m/s).	Γ_2.	Observations.
(2 945)	1,84	49,8	1 605	1,12	$n_T = 2,36.10^{-2}$, d'après (10)
(2 960)	1,84	49,4	1 612	1,18	$n_T = 2,41.10^{-2}$, $l_p = -2,47.10^{-2}$ (2)
2 944	1,79	43,5	1 644	1,31	D'après (5)
2 960	1,87	50,2	1 585	1,18	D'après (2) ($T_1 = 288°K$)

TABLEAU III.

Mélanges $2H_2 + O_2 + iN_2$ ($p_1 = 1$ atm).

i.	D (m/s).	μ.	$\overline{\varpi}$.	a_2 (m/s).	Γ_2.	Observations.
0	(2 880)	1,76	19,0	1 640	1,20	$n_T = 2,41.10^{-2}$, d'après (10)
	2 806	1,78	18,05	1 575	1,21	D'après (1) ($T_1 = 291°K$)
1	(2 430)	1,78	18,3	1 365	1,17	$n_T = 1,07.10^{-2}$, d'après (10)
	2 378	1,78	17,4	1 340	1,21	D'après (1) ($T_1 = 291°K$)
2	(2 230)	1,78	17,7	1 250	1,16	$n_T = 0,96.10^{-2}$, d'après (10)
	2 175	1,75	16,4	1 230	1,22	D'après (1) ($T_1 = 291°K$)

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) B. LEWIS et J. B. FRIAUFF, *J. Amer Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3905.

(2) N. MANSON, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 29; *Déflagration et Détonation des mélanges gazeux*, I. F. P.-O. N. E. R. A., Paris, 1947.

(3) W. DORING et G. SCHÖN, *Z. Elektro Chem.*, 54, 1950, p. 231.

(4) G. B. KISTIAKOVSKY, D. J. BERETS et F. J. GREENE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1080.

(5) G. B. KISTIAKOVSKY, H. T. KNIGHT et ME. MALIN, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 884.

(6) N. MANSON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2860.

(7) N. MANSON, *Combustion and Flame*, 2, 1958, p. 227.

(8) H. B. DIXON, *Phil. Trans.*, A 184, 1893, p. 97; A 200, 1900, p. 315.

(9) Nous conserverons ici les notations des références (2) et (6).

(10) M. A. COOK, *The Sc. of High Explosives*, Ed. Reinhold Publ. C°, New-York, 1958, p. 45-46.

(11) Ces expressions doivent être utilisées de préférence à celles de K et de L non rigoureuses données dans (7).

(12) Bien que Cook (10) ne donne aucune indication sur la précision de ses mesures étant donné les techniques utilisées par lui, il est très probable qu'à quelques exceptions près (mélange à 25 % de H_2 par exemple) β puisse être considéré comme connu mieux qu'à ± 10 % près.

(13) Comm. au 13 *th Ann. Meeting Am. Rocket Soc.*, New-York, novembre 1958.

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Étude de l'influence du temps de recuit sur le pouvoir thermoélectrique du sélénium polycristallin.* Note (*) de Mlle **Denise Vidal** et M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'influence sur le pouvoir thermoélectrique du sélénium, du temps de recuit qu'a subi l'échantillon microcristallin avec lequel on fait les mesures.

L'étude a été faite avec deux variétés de sélénium de pureté différente, l'une à 0,005 %, l'autre à 1 %, et pour une température de recuit de 190°.

Le pouvoir thermoélectrique est mesuré par rapport au cuivre.

Procédé de mesure. — Le sélénium est coulé à l'état amorphe sous forme de petits cylindres (4 mm de diamètre, 15 mm environ de longueur) qu'on amène rapidement à la température ambiante. Les extrémités de ces cylindres sont polies au papier abrasif fin.

Ces cylindres sont recuits dans une étuve à température constante (à l'air et à la pression atmosphérique) des temps croissants.

On remarquera, du moins pour les temps courts, que ces temps de recuit sont seulement des repères et qu'ils ne correspondent pas aux temps de recuit exacts, le sélénium étant mauvais conducteur de la chaleur.

A partir d'un petit cylindre, le couple sélénium-cuivre est réalisé en serrant fortement celui-ci entre deux cubes de cuivre bien calorifugés. L'un de ces cubes maintenu à température constante est parfaitement isolé et est relié au quadrant d'un électromètre avec lequel on fait les mesures. L'autre peut, à l'aide d'une résistance chauffante, être porté à différentes températures.

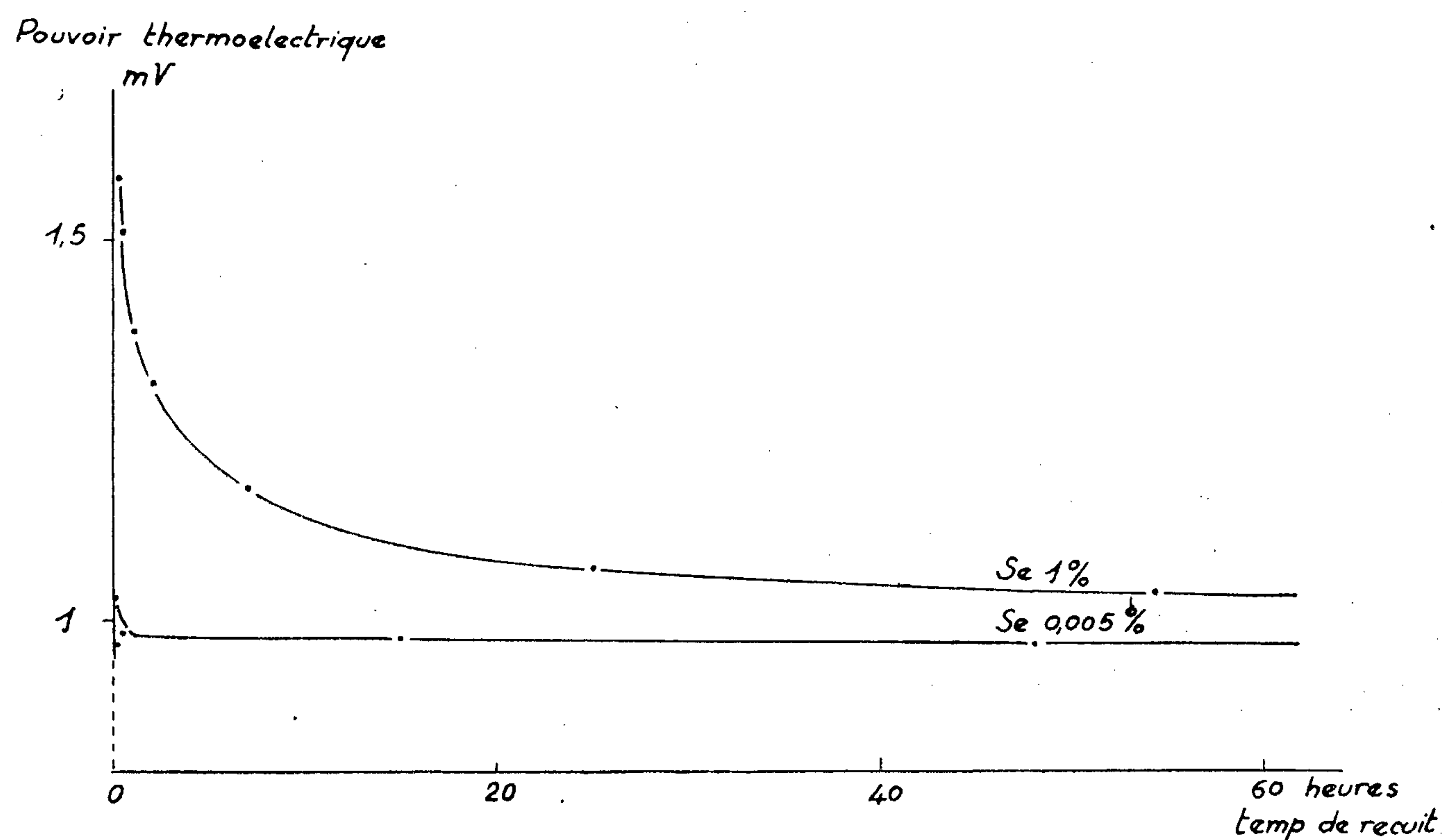
Résultats. — L'étude a porté sur le domaine de températures : 25 à 50°. Le pouvoir thermoélectrique du couple sélénium-cuivre dans ce domaine est (à la précision de nos mesures $\pm$ 2,5 %) indépendant de la température [1].

A la température de recuit que nous avons choisie, pour des temps de recuit inférieurs à l'heure, les mesures présentent d'assez grandes difficultés du fait que la résistance énorme de l'échantillon (qui n'est que partiellement transformé en sélénium hexagonal) laisse pratiquement l'électromètre en circuit ouvert.

Nous avons constaté que le pouvoir thermoélectrique diminue lorsque le temps de recuit augmente pour le sélénium à 1 % d'impuretés, alors que pour le sélénium plus pur il ne varie pratiquement pas (à la précision de nos mesures) (*voir* courbe ci-après).

Le pouvoir thermoélectrique paraît avoir atteint au bout d'une cinquantaine d'heures une valeur limite, valeur qui, pour l'une ou l'autre des variétés de sélénium, est bien de l'ordre de grandeur qu'on donne en général pour le pouvoir thermoélectrique du sélénium par rapport au cuivre [2].

D'après les essais que nous avons faits à plusieurs températures de recuit, il semble que pour le sélénium à 1 % d'impuretés la valeur limite atteinte



dépende beaucoup de la température de recuit, alors que pour le sélénium à 0,005 % elle se situe toujours autour de 1 mV ([3]).

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) K. W. Plessner, *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, Part 8, 1951, p. 673.

([2]) H. K. Henisch et M. François, *On the Thermo-Electric Properties of Selenium Semi-conducting Materials*, Butterworth, London, 1951.

([3]) H. W. Henkels, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 734.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Association d'un microscope électronique à émission et d'un diffractographe à réflexion.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Louis de Bloglie.

Principe. — L'appareil consiste en l'association d'un microscope à émission et d'un diffractographe à réflexion. Le faisceau d'électrons du diffractographe tombant sous incidence presque rasante sur une surface métallique donne : 1° des électrons diffusés élastiquement sans perte d'énergie qui fournissent un diagramme de diffraction; 2° des électrons secondaires à vitesse initiale presque nulle. Ces électrons sont pris par l'optique d'un objectif à immersion dont la cathode est constituée par la spécimen.

On pourra ainsi obtenir d'une manière continuelle et simultanément avec le diagramme de diffraction une information sur la grandeur de la surface sur laquelle a lieu la diffraction. En particulier, on pourra régler *de visu* la focalisation du faisceau de manière que cette superficie soit la plus petite possible et connaître exactement cette superficie puisqu'on peut en observer une image agrandie.

En même temps, on pourra provoquer une émission électronique de la surface (par bombardement d'ions, éclairement ultraviolet ou émission chaude) qui, prise par le même objectif à immersion, donne une image agrandie de la surface, ce qui aura l'intérêt de pouvoir choisir le point de diffraction sur la surface.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL. — C'est une version améliorée d'un premier prototype (1).

Optique du diffractographe. — Elle est électrostatique; une fente de $100 \times 2\ \mu$ sert d'objet à une lentille réductrice, une autre lentille reporte cette image réduite sur le spécimen avec un grandissement unité (*fig.* 1). Un diaphragme de 80 μ est placé devant cette dernière lentille de manière qu'elle travaille avec une demi-ouverture de 1/750 et ainsi le diamètre du spot est seulement de 5/10e de millimètre sur l'écran situé à 17 cm de l'objet. Les diaphragmes de ces deux dernières lentilles sont centrables sous vide. La fente est éclairée par un canon à électrons de Bricka-Bruck (2) suivi d'un condensateur.

Optique du microscope à émission. — Il consiste en un objectif à immersion électrostatique donnant un grandissement de 40 à une distance de 50 cm et est muni d'un diaphragme de cross-over. C'est un objectif à immersion où le champ sur la cathode est faible : en effet, le faisceau diffractant traverse l'objectif à immersion perpendiculairement à l'axe; il en résulte une courbure des trajectoires mais avec l'objectif choisi, la déformation du faisceau n'est pas sensible. Comme le pouvoir séparateur est inversement proportionnel au champ électrique sur la cathode, on ne pourra pas obtenir la résolution maximum des objectifs. Cependant, il semble possible d'atteindre un pouvoir séparateur de 200 mμ pour lequel il est déjà nécessaire d'adjoindre à l'objectif un projecteur donnant un grossissement total de 400. Pour ne pas perturber l'optique du faisceau du diffractographe, l'objet est à la masse; ainsi, l'anode et l'écran sont portés à une haute tension positive (10 kV). Le microscope peut fonctionner en émission chaude ou en émission secondaire par bombardement ionique.

RÉSULTATS. — La taille du spot sur le spécimen est de $8 \times 32\ \mu$. Le temps de pose est de 3 s pour le diagramme de diffraction, de 1 s pour l'image microscopique, les deux photos pouvant être prises simultanément. Les photos 2 représentent des images obtenues avec des électrons secondaires émis par le spécimen lorsque le faisceau du diffracteur tombe

sous incidence rasante. La photo 2 *a* correspond au faisceau focalisé sur l'écran fluorescent, c'est-à-dire au fonctionnement habituel d'un diffractographe par réflexion; il n'est représenté que la moitié environ du spot, car il est alors plus grand que l'écran fluorescent du microscope; la photo 2 *b*

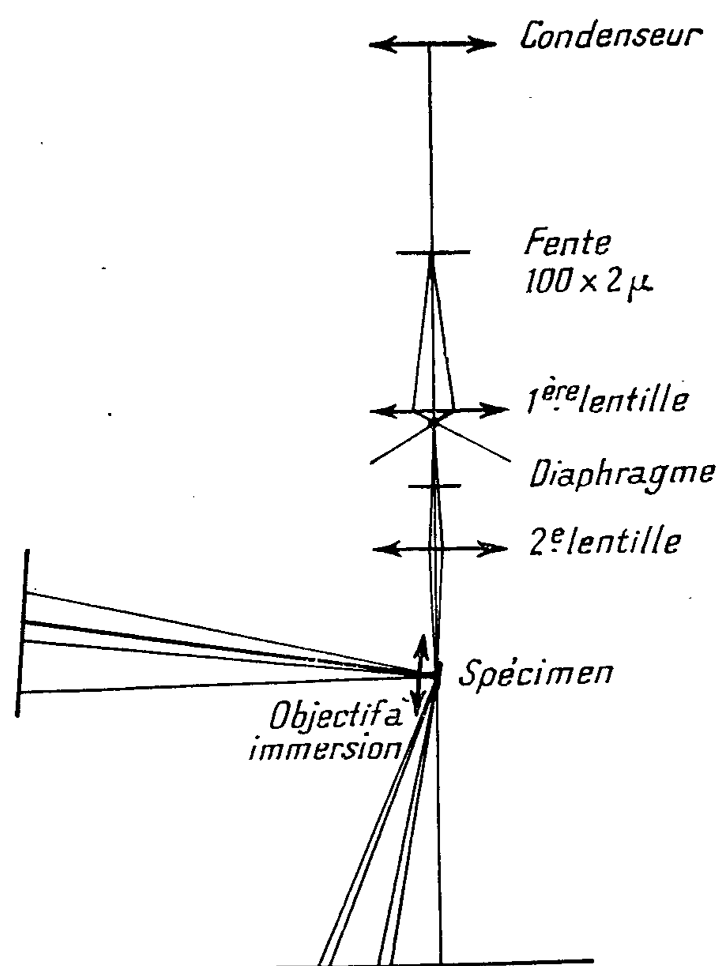
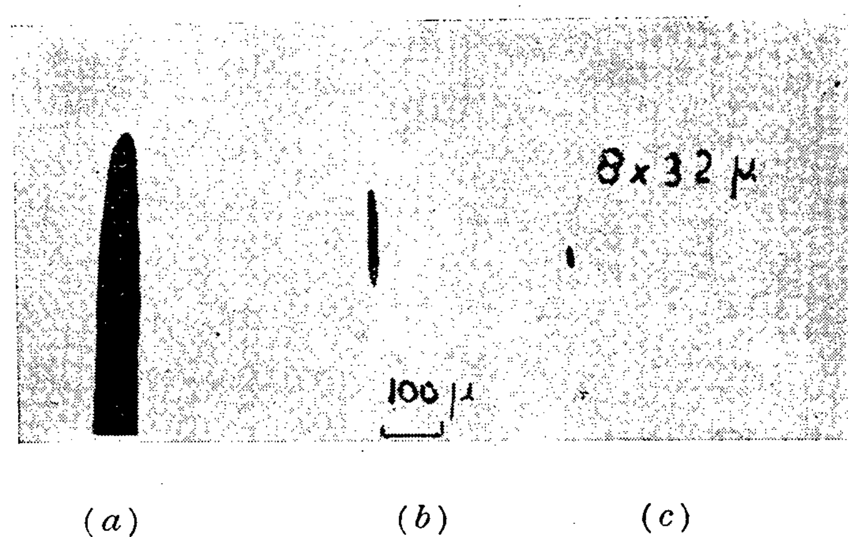


Fig. 1.



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 2.

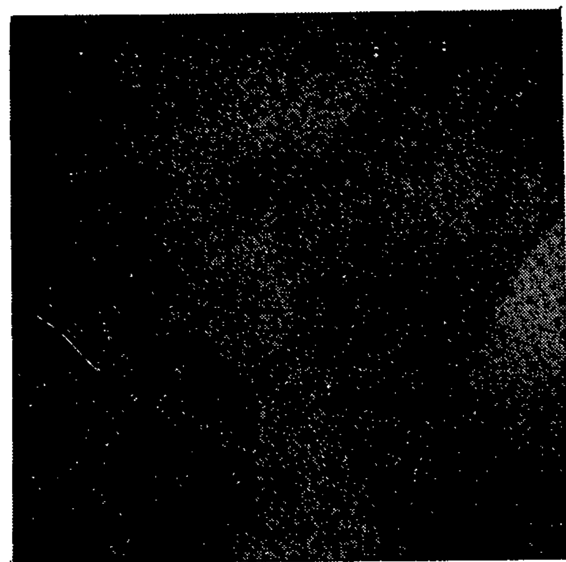


Fig. 3.

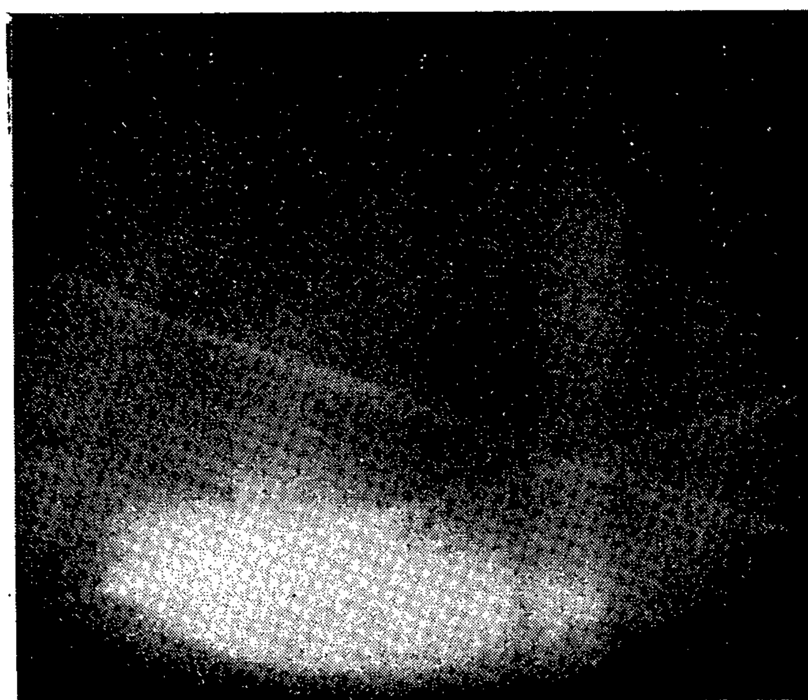


Fig. 4.

représente le spot quand le faisceau est focalisé sur l'objet mais avec un diaphragme circulaire imagé sur l'objet, la photo 2 *c* quand le diaphragme a une forme rectangulaire (100 × 2 μ). On voit que la surface analysée est réduite d'un facteur 300 par rapport au cas habituel.

Lignes de Kikuchi. — Une particularité originale et précieuse de cette technique est de fournir aisément des lignes de Kikuchi. Ainsi, on les observe bien avec du titane qui subit une transformation de phase vers 900° et qu'on observe vers 950°; l'émission thermoionique est alors suffisante pour avoir une image brillante au microscope. La structure cristalline de cet échantillon est alors parfaite, car les cristaux se sont développés *in situ* dans un échantillon massif. La petite taille du spot permet d'isoler un monocristal; ceci explique pourquoi nous obtenons systématiquement un diagramme de lignes et bandes de Kikuchi qui ne sont obtenus que pour une structure cristalline sans déformations. Il est extrêmement rare d'obtenir des lignes de Kikuchi avec des spécimens métalliques dans les techniques classiques, car avec un échantillon massif, le spot par réflexion est très allongé et si l'on opère par transmission, la feuille métallique doit être très mince et subit des transformations plastiques qui éliminent les lignes cherchées. Les photographies 3 et 4 ont été prises simultanément. La figure 3 représente une structure polycristalline de titane avec la trace des électrons diffractants et la photo 4, les lignes de Kikuchi du cristal sur lequel tombe le spot.

Conclusion. — Cet appareil améliore la technique de la diffraction électronique par réflexion en diminuant considérablement la surface analysée. D'autre part, le microscope associé rend rapide l'étude de la cristallographie des transformations de phase qu'on observe directement et en même temps l'on connaît l'orientation de la phase mère, la structure et l'orientation de la nouvelle phase. Dans le même ordre d'idées, on entrevoit des possibilités nombreuses dans l'étude des oxydations superficielles et des revêtements épitaxiques sur un échantillon massif.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) Arnal-Goncalves, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3139.
(2) Bricka-Bruck, *Ann. Radioélectr.*, 3, 1948, p. 339.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses, B. P. n° 9.*)

SPECTROSCOPIE. — *Variation du volume de localisation des électrons et déplacement par choc dans les transitions électroniques.* Note de MM. **Frédéric Schuller** et **René Bergeon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie l'effet d'une dilatation des orbitales électroniques d'un atome soumis aux chocs avec un perturbateur au moment d'une transition électronique. On propose un modèle simple où l'atome actif et le perturbateur sont confinés dans une cage dont le rayon est relié au nombre de chocs, donc à la densité. Discussion du sens du déplacement.

Pour étudier l'effet d'une variation du volume de localisation des électrons sur la perturbation par chocs des raies d'absorption ([1]), considérons un atome optiquement actif en interaction avec un perturbateur. Nous quantifions le mouvement électronique et le mouvement relatif des atomes en écrivant l'hamiltonien total

$$(1) \qquad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_R + H_r(r) + H_{\text{interaction}}(R, r)$$

(R, coordonnées relatives des noyaux; r, coordonnées électroniques; m, masse réduite du couple).

Nous effectuons un calcul de perturbation à partir de la fonction d'onde Ψ^0 qui se sépare en un produit $\chi(R)\psi(r, R)$, χ et ψ étant solutions de

$$(2) \qquad [H_r + H_{\text{int}}]\psi = \varepsilon(R)\psi; \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_R\chi = E\chi$$

et E est l'énergie cinétique du mouvement relatif. L'hamiltonien de perturbation est alors

$$(3) \qquad U = (H_R - E) - \eta; \qquad \eta = -\varepsilon_\infty - \varepsilon(R).$$

Par ailleurs, nous faisons intervenir l'effet de la dilatation du nuage électronique de l'atome en posant $\chi(\sigma) = 0$, où la distance d'approche minimum σ dépend de l'état électronique du système. Soient e_i, e_j les nombres quantiques électroniques à l'état de base i et à l'état excité j (supposés non dégénérés) et v_i et v_j ceux du mouvement relatif; la perturbation de la fonction d'onde s'écrit, après quelques simplifications

$$(4) \qquad \Delta\psi_{v,e} = \psi_e L_{ve} = \psi_e \sum_{w \neq v}{}' \chi_{we} \frac{(we \mid U_{ve} \mid ve)}{E_v - E_w}.$$

Cette expression a été obtenue en supposant que le domaine où évolue le perturbateur est assez étendu pour que les éléments de matrice de U soient d'un ordre de grandeur faible, donc seuls sont à retenir les termes où le dénominateur de (4) est du même ordre de grandeur. Par un raisonnement analogue, on démontre que dans $(\ldots \mid U \mid \ldots)$, la partie $(\ldots \mid H_R - E \mid \ldots)$ est négligeable, car en utilisant le développement $\psi(r, R) = \sum \alpha(R)\psi^0[\psi^0(r)$, fonction d'onde électronique non perturbée], on voit que les coefficients $(\ldots \mid \alpha(R) \mid \ldots)_R$ y figurent sous forme quadratique. Toujours grâce à des simplifications du même type, on obtient l'élément de matrice M du moment dipolaire pour une transition $i \to j$:

$$(5) \qquad M = m^0_{ij}[(\chi_{vjej} \mid \chi_{viei})_R + L_j \mid \chi_{viei})_R + (\chi_{vjej} \mid L_i)_R].$$

Ici m^0_{ij} est l'élément de matrice à l'état isolé, c'est-à-dire en l'absence de tout perturbateur et les fonctions L définies par (5) représentent la pertur-

bation qui résulte du potentiel d'interaction $-\eta$ et qui affecte la fonction d'onde du mouvement relatif.

Nous explicitons maintenant, à titre d'essai, χ sous forme de fonction d'onde à symétrie radiale, négligeant l'effet des chocs non centraux ([2]). Soit ρ le domaine de variation de la distance internucléaire R, la fonction χ normalisée est

$$(6) \qquad \chi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\rho-\sigma}}\frac{1}{R}\sin\pi v\frac{R-\sigma}{\rho-\sigma}; \qquad v = \frac{2(\rho-\sigma)}{h}\sqrt{2mE}.$$

Nous déterminerons ρ en posant que le flux de particules associé à l'onde incidente $\tilde{\chi}(R)$

$$J = \frac{\hbar}{2im}\int(\tilde{\chi}^{*}\operatorname{grad}\tilde{\chi}^{*} - \tilde{\chi}\operatorname{grad}\tilde{\chi})\,\vec{dS} = \frac{1}{2(\rho-\sigma)}$$

est égal au nombre de chocs par seconde $n\tau$ (n, densité numérique; $\tau = \pi\sigma^2\sqrt{1+m/m_2}$). La grandeur ρ se trouve ainsi traitée autrement que dans la théorie statistique quantique de l'élargissement ([3]). En utilisant un potentiel d'interaction de la forme $-\eta = \sum_n A_n/R^n (n = 6, 12)$ où $A_6 < 0$, $A_{12} > 0$, on trouve par un calcul approché l'expression suivante de M

$$(7) \qquad M = \begin{cases} m_{ij}^0\left[\dfrac{1}{\Delta v}\left(\dfrac{2}{\pi}\sin\pi v_i\dfrac{\Delta\sigma}{\rho-\sigma} - C_{ij}\cos\pi v_i\dfrac{\Delta\sigma}{\rho-\sigma}\right)\right. \\ \qquad\left. + \dfrac{1}{\Delta v^2}C_{ij}\dfrac{2}{\pi}\sin\pi v_i\dfrac{\Delta\sigma}{\rho-\sigma}\right] \quad \text{pour} \quad \Delta v = \text{impair}, \\ m_{ij}^0\left[\cos\pi v_i\dfrac{\Delta\sigma}{\rho-\sigma} + C_{ij}\dfrac{\pi}{2}\sin\pi v_i\dfrac{\Delta\sigma}{\rho-\sigma}\right] \quad \text{pour} \quad \Delta v = 0, \\ 0 \quad \text{pour} \quad \Delta v = \text{nombre pair} \neq 0; \end{cases}$$

où

$$C_{ij} = \frac{m}{h^2}\frac{2(\rho-\sigma)}{v}c_{ij} \qquad \text{et} \qquad c_{ij} = \frac{12}{55}\left(\frac{A_6^{(i)}}{\sigma_i^5} - \frac{A_6^{(j)}}{\sigma_j^5}\right);$$

(σ correspond à $\eta = 0$).

Nous calculons enfin la position ν_g du centre de gravité de la bande par rapport à la fréquence de la raie non perturbée pour une distribution de Maxwell des v_i.

On a $\nu_g - \nu_0 = \Delta\nu_1 + \overline{\Delta\nu}$, où $\Delta\nu_1$ est le déplacement de la raie $\Delta\nu = 0$ dû à la perturbation E_{tot} de l'énergie totale et est donné par les éléments de matrice diagonaux de U. On obtient

$$(8) \qquad \Delta\nu_1 = \Delta E_j - \Delta E_i = -\frac{n\tau}{h}C_{ij}.$$

En calculant la moyenne sur les fréquences $\Delta\nu = \dfrac{hn\tau}{m}\dfrac{v}{2(\rho-\sigma)}\Delta v$ qui correspondent aux transitions non adiabatiques $\Delta v \neq 0$, on obtient $\overline{\Delta\nu}$ et, en y ajou-

tant $\Delta\nu_1$, on calcule le déplacement total suivant

$$\frac{\nu_g - \nu_0}{d_A} = \frac{NT}{h} C_{ij} \left(-1 + \frac{1}{1 + \frac{7}{12}\pi^2 \left(\frac{m\lambda_0}{h^2}\right)^2 C_{ij}^2} \right) \tag{9}$$

(d_A, densité en amagats; N =, nombre d'Avogadro; $\lambda_0 = h/\sqrt{2mkT}$).

Dans cette expression le deuxième terme entre parenthèses qui tient compte des échanges d'énergie cinétique dus à la dilatation de l'atome au moment du choc ne contient pas explicitement la grandeur $\Delta\sigma$ du fait de simplifications qui sont légitimes lorsque cette dilatation est assez importante. La parenthèse étant toujours négative, le sens du déplacement est déterminé par le signe de C_{ij}. Les théories du déplacement par pression existantes ne prévoient, du moins dans le cas des couples métal alcalin-gaz rare, que des déplacements vers le rouge sous l'effet des forces de London, car dans ces théories, les déplacements se trouvent liés à la seule différence $A_6^{(i)} - A_6^{(j)}$ qui est alors certainement positive. Par contre la formule (9) fait intervenir également les rayons σ. Or il est possible que C_{ij} soit négatif et explique la possibilité d'un déplacement vers le violet dès les basses pressions, comme cela a été observé ([4]), principalement avec de petites molécules perturbatrices. Cette condition pour l'apparition d'un déplacement vers le violet s'exprime alors par l'inégalité

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_i} > \left[\left(\frac{A_6^{(j)}}{A_6^{(i)}} \right)^{\frac{1}{5}} - 1 \right]$$

condition qui sera d'autant mieux vérifiée que σ_i, somme des rayons du couple, est plus petit. Vu l'arbitraire que comporte l'assignation d'une valeur à la « section efficace des chocs centraux » τ, on ne peut considérer que l'ordre de grandeur des déplacements. Nous avons pu vérifier d'ailleurs que cet ordre de grandeur est correctement interprété.

(1) L. Galatry, *Faraday Soc. Disc.*, 22, 1956, p. 80.

(2) Un calcul plus complet qui tiendra compte des chocs non centraux sera tenté ultérieurement.

(3) A. Jablonski, *Phys. Rev.*, 68, 1945, p. 78.

(4) S. Y. Ch'en et M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.

(Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Mesure du facteur de réflexion, de l'absorption optique et de la réponse spectrale de couches photoconductrices. Cas du sulfure de plomb oxydé.* Note de M. **Vladimir Schwetzoff**, présentée par M. André Danjon

L'auteur propose deux méthodes de mesure, qu'il appelle *méthode de comparaison des indices* et *méthode du réflecteur*, où l'effet photoconducteur dans la couche elle-même permet de mesurer, le facteur de réflexion, l'absorption et la réponse spectrale par photon *absorbé* (en valeurs relatives). Application à une couche polycristalline de sulfure de plomb évaporé sous vide et oxydé (à 20°C et à 77°K)

La corrélation entre l'absorption et la sensibilité $\Delta\sigma/\sigma W$ [définie dans (6)] des photoconducteurs a fait l'objet de nombreuses publications, parfois contradictoires. Ainsi, dans le cas de certains cristaux, la sensibilité est, selon les uns (1), proportionnelle au *nombre des photons* absorbés et, selon d'autres (2), (3), à *l'énergie* absorbée. Dans le cas des couches polycristallines aux sels de plomb, d'aucuns (4) estiment que l'absorption et la sensibilité varient en raison directe l'une de l'autre, d'autres (5), (6) ne trouvent pas de corrélation explicite.

Il nous a donc paru intéressant d'essayer de préciser ce problème sur l'exemple, bien connu, des couches polycristallines de sulfure de plomb oxydé, d'autant plus qu'à notre connaissance il n'y pas encore de publication donnant leur réponse spectrale en fonction de la lumière *absorbée*, en raison, probablement, de la difficulté qu'on éprouve à séparer le facteur de transmission e^{-kz} des facteurs de réflexion [vitreuse (6)] R, R', R'' aux interfaces air/couche, couche/support, support/air lorsqu'on mesure la transmission

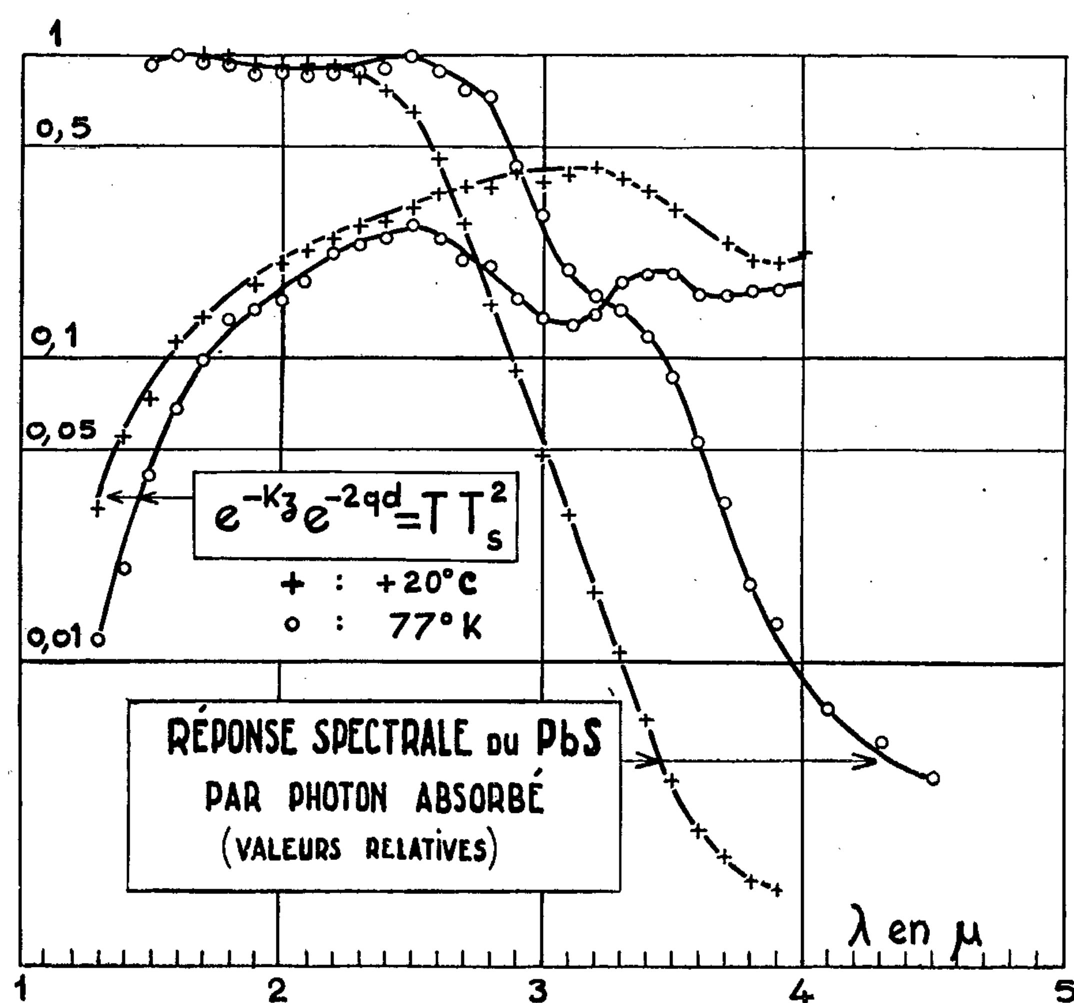
$$(1) \qquad T = (1-R)(1-R')(1-R'')\left|1+\sqrt{RR'}\,e^{-kz}\,e^{-4\pi j\frac{nz}{\lambda}}\right|^2 e^{-kz}\,e^{-qd},$$

n, k, z; n', q, d, étant les indices de réfraction, les constantes d'absorption et les épaisseurs de la couche et du support. En effet, s'il est vrai que, grâce aux interférences mises en évidence par P. Vernier (6), la seule connaissance de $T = f(\lambda)$ doit, théoriquement, donner à la fois $(1-R)(1-R')(1-R'')e^{-kz}$ (« transmission moyenne » passant par les points où $\cos 4\pi(nz/\lambda) = 0$) et $RR'e^{-kz}$, c'est-à-dire e^{-kz} et n, dans la pratique il est souvent malaisé de tracer la transmission moyenne et, de plus, selon P. Vernier, les extremums expérimentaux s'écartent des valeurs théoriques, de même que la détermination de n par l'incidence brewstérienne.

Nous avons donc recherché d'autres méthodes de mesure et nous avons pensé à *utiliser la couche photoconductrice elle-même pour mesurer sa propre absorption et son pouvoir réflecteur*, espérant obtenir ainsi dans le domaine de sensibilité du photoconducteur, une mesure plus directe de la corrélation sur une *même* région de la couche.

Pour cela nous mesurons $\Delta\sigma/\sigma$ (que nous supposerons proportionnel aux flux *absorbés*) en éclairant successivement côté couche puis côté support et enfin des deux côtés simultanément en renvoyant vers la couche, à l'aide d'un miroir, la lumière qui l'a traversée. L'absorption et les réflexions interviennent partout, mais nous pouvons néanmoins définir ces deux méthodes : la « méthode de comparaison des indices » et la « méthode du réflecteur ».

Quant aux interférences, l'expérience montre ([5]) qu'elles sont souvent peu prononcées pour les couches évaporées sous vide, qui sont plus rugueuses que celles obtenues par précipitation chimique : nous nous limitons ici à ce cas des *interférences incohérentes*.



Dans la méthode des indices les fractions de lumière absorbée, respectivement dans l'éclairement côté couche et côté support, sont sensiblement :

$$(2)\qquad A_c = (1-e^{-kz})(1-R)\left[\frac{1+R'e^{-kz}}{1-RR'e^{-2kz}}+\frac{e^{-kz}e^{-2qd}(1+Re^{-kz})(1-R')^2R''}{1-RR''(1-R')^2e^{-2kz}e^{-2qd}}\right],$$

$$(3)\qquad A_s = (1-e^{-kz})e^{-qd}(1-R')(1-R'')(1+Re^{-kz}) \times\left[\frac{1}{1-RR'e^{-2kz}}+\frac{e^{-2qd}R'R''}{1-RR''(1-R')^2e^{-2kz}e^{-2qd}}\right],$$

Lorsque $R'' \ll 1$ ($R''=0,04$ pour $n'=1,5$) on a

$$(4)\qquad \frac{A_S}{A_C}=\frac{(1-R')(1+Re^{-kz})}{(1-R)(1+R'e^{-kz})}e^{-qd}.$$

Dans le cas du PbS($n=4$) sur verre ($n=1,5$) A_S/A_C croît de 1,25 à 1,4 lorsque e^{-kz} croît de 0 à 1 : on accroît donc la sensibilité (de 40 % pour les

couches minces) en éclairant côté verre (autrement dit, le verre constitue une « couche anti-reflet » pour le PbS).

Dans la méthode du réflecteur, celui-ci peut être placé côté couche ou côté support. Dans ce dernier cas, appelons A_{RS} la fraction de lumière absorbée, R_M le facteur de réflexion du miroir et α un facteur d'atténuation affectant R_M (écran neutre) : on obtient A_{RS} en remplaçant R'' par αR_M dans A_C :

$$(5)\quad A_{RS}=(1-e^{-kz})(1-R)\left[\frac{1+R'e^{-kz}}{1-RR'e^{-2kz}}+\frac{e^{-kz}e^{-2qd}(1-R')^2(1+Re^{-kz})\alpha R_M}{1-e^{-2kz}e^{-2qd}(1-R')^2R\alpha R_M}\right]$$

D'où l'accroissement relatif de sensibilité dû au réflecteur lorsque $R''\ll\alpha R_M$: $\Delta U/U=(A_{RS}-A_C)/A_C$: soit

$$(6)\quad \frac{\Delta U}{U}=e^{-kz}e^{-2qd}(1-R')^2\,\frac{1+Re^{-kz}}{1+R'e^{-kz}}\,\frac{(1-RR'e^{-2kz})\alpha R_M}{1-e^{-2kz}e^{-2qd}(1-R')^2R\alpha R_M}$$

Si e^{-qd} est mesuré au préalable, la mesure de $\Delta U/U$ pour deux valeurs connues de αR_M permettra d'obtenir e^{-kz} et n. Mais on peut aussi se limiter à une seule valeur de αR_M et se servir de (4) ou de (1) comme seconde équation (en mesurant, dans ce dernier cas, la transmission à l'aide d'un récepteur distinct).

Ces méthodes nous ont permis d'obtenir pour le PbS évaporé et oxydé, à 20°C et à 77°K, les résultats préliminaires représentés par la figure. (Ils sont affectés de l'absorption du support, et, à partir de 3,8 μ environ, par la lumière parasite du monochromateur.)

Il n'y apparaît pas de corrélation directe entre l'absorption et la sensibilité, puisque celle-ci décroît quand λ croît, même quand elle est rapportée à la lumière *absorbée*.

On sait que n varie peu avec λ; sa valeur, déterminée pour e^{-kz} petit, est voisine de 2, en accord avec la mesure de l'incidence brewstérienne faite par P. Vernier. Nous pensons que l'écart par rapport à la valeur 4 adoptée pour le PbS pur doit s'expliquer par la structure particulière des couches polycristallines *oxydées* [7].

(1) B. GUDDEN et R. POHL, *Z. Physik.*, 17, 1923, p. 331.
(2) A. F. JOFFE, *The Physics of Crystals*, 1928.
(3) A. ARSENJWA, *Z. Physik.*, 33, 1928, p. 372.
(4) T. S. MOSS, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 43, 1955, p. 1876.
(5) A. F. GIBSON, *Proc. Phys. Soc.*, B. 63, 1950, p. 756.
(6) P. VERNIER, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 175.
(7) H. WILMAN, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 117.

(*Observatoire de Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Spectres Raman et infrarouge du sulfate double de guanidine et d'aluminium.* Note de M. **Jean Lafon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En raison de l'importance que présente le sulfate double de guanidine et d'aluminium ([1]), nous avons examiné les spectres Raman et infrarouge de ce composé (G. A. S. H). En outre, par dissolution du composé hydraté dans l'eau lourde et recristallisation, nous avons pu préparer un composé partiellement deuteré (G. A. S. D.).

Ces deux cristaux appartiennent au système ternaire et possèdent la symétrie C_{3v}. Leur maille élémentaire contient 3 mol de formule $(SO_4)_2[C(NH_2)_3]Al$, $6H_2O$ ou $(SO_4)_2[C(ND_2)_3]Al$, $6D_2O$ ([2]).

Il existe vraisemblablement une famille d'ions SO_4^{--} en position générale, trois familles de molécules d'eau en position générale et une famille d'ions guanidium $[C(NH_2)_3]^{++}$ possédant la symétrie C_s. Les résultats de l'étude de ces cristaux en lumière polarisée nous ont montré que les ions guanidium se trouvent dans des plans perpendiculaires à l'axe ternaire, ce qui explique que ces plans soient des plans de clivage, clivage particulièrement net et marqué.

Nous indiquons dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus (en cm^{-1}) et certaines attributions possibles de fréquences, compte tenu d'un travail déjà paru sur l'ion guanidium ([3]).

G. A. S. H.		G. A. S. D.		
Raman.	Infrarouge.	Raman.	Infrarouge.	Attribution.
63 (2)	–	63 (3)	–	Fréquence de translation ou de pivotement
87 (1)	–	85 (1)	–	Fréquence de translation ou de pivotement
99 (1)	–	94 (1)	–	Fréquence de translation ou de pivotement
125 (6)	–	123 (7)	–	Fréquence de translation ou de pivotement
130 (2)	–	136 (2)	–	Fréquence de translation ou de pivotement
148 (2)	–	–	–	–
–	–	217 ( )	–	–
328 (3)	–	311 (1)	–	–
408 (2)	–	–	–	–
465 (3)	–	430 (2)	–	SO_4^{--} (E dans la symétrie tétraédrique)
512 (3)	–	459 (3)	–	→ CN_3 (déformation dans son plan)
614 (3)	–	–	–	→ SO_4^{--} (F dans la symétrie tétraédrique)
–	750	744 (2)	750	→ CN_3 (déformation dans son plan)
–	–	885 (3)	–	–
985 (10)	985	985 (10)	985	→ SO_4^{--} (A dans la symétrie tétraédrique)
1 012 (7)	–	920 (4)	–	→ CN (vibration de valence)
1 050 (3)	1 055	1 055 (2)	1 055	→ SO_4^{--} (F dans la symétrie tétraédrique)
1 170 (3)	–	910 (4)	–	→ NH_2 ou ND_2 (pivotement dans son plan)
1 570 (2)	–	1 170 (1)	–	→ NH_2 ou ND_2 (déformation)
–	1 650	–	1 610	→ CN (vibration de valence)
2 980, 3 150 (1)	3 050	2 160, 2 270	2 250	NH_2 ou ND_2

Large bande avec maxima à	centrée.			
3 290 (2)		2 430		
3 385 (3)	3 400		3 400	H_2O et D_2O
3 475 (3)		2 600		
3 570 (1)				

Les résultats précédents montrent en outre que dans le composé G. A. S. D., la proportion des ions $[C(ND_2)_3]^{++}$ paraît être importante alors que celle des molécules de cristallisation D_2O est beaucoup plus faible.

(1) HOLDEN, MERZ, REMEIKA et MATHIAS, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 546.
(2) HOLDEN, MERZ, REMEIKA et MATHIAS, *Phys. Rev.*, **101**, 1956, p. 962.
(3) ANGELE et SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1957, p. 589.

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Le calcul non empirique de la constante de force de la molécule* LiH. Note de MM. **GEORGES BESSIS** et **SAVO BRATOŽ**, présentée par M. Louis de Broglie.

La constante de force de la molécule LiH a été calculée par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. La méthode utilisée consistait à calculer l'énergie moléculaire pour un certain nombre de points et de faire passer ensuite par ces points une courbe analytique appropriée. Il a été démontré (5), (6) que ce procédé est susceptible d'introduire des erreurs assez grandes si toutes les précautions ne sont pas prises. On se propose dans ce travail de calculer la constante de force de cette molécule en faisant attention aux erreurs possibles d'interpolation et d'examiner les contributions à la constante de force relatives à la couche de valence et aux termes de répulsion entre les cœurs des atomes.

Le calcul a été fait dans deux approximations, dans l'approximation du champ auto-cohérent et dans l'approximation de l'interaction de configuration; les formules donnant les constantes de force dans le cadre de ces deux méthodes ont été publiées ailleurs (6). On a utilisé les fonctions d'onde de Karo et Olson (7) qui ont traité le problème en prenant comme base les orbitales de Hartree-Fock $1s_{L_i}$ et $2s_{L_i}$ pour l'atome de lithium et l'orbitale $1s_H$ pour l'atome de l'hydrogène. Leur calcul fait pour neuf distances internucléaires est basé sur les deux méthodes mentionnées; l'interaction de configuration se limite à l'interaction entre six configurations. En utilisant les données de ce travail que les auteurs ont mises à notre disposition, nous avons calculé les dérivées premières et les dérivées secondes des intégrales atomiques, des coefficients et des énergies orbitales et de l'énergie totale de la molécule. Le procédé employé consistait à faire

passer des polynomes du huitième degré par les neuf points pour lesquels les valeurs des intégrales étaient connues; les dérivées premières et les dérivées secondes ont été calculées ensuite par les dérivations successives de ces polynomes. On a pris ce nombre relativement élevé de points pour éviter autant que possible les erreurs d'interpolation. Le tableau I donne les valeurs de quelques-unes des intégrales et de leurs dérivées. A partir de ces valeurs, on a calculé la constante de force et la distance d'équilibre relatives à la méthode du champ autocohérent; on a utilisé les formules (6) reliant les dérivées des intégrales aux dérivées de l'énergie.

TABLEAU I.

R = 3 u.a; unités 13,60 eV.	Valeur de l'intégrale (7).	Dérivée première.	Dérivée seconde.
$(2p\sigma_{Li} \mid 1s_H)$	0,5060	0,0083	−0,0824
$\left(2p\sigma_{Li} \middle\| -\frac{6}{r_{Li}} \middle\| 1s_H\right)$	−0,9475	0,1626	0,1118
$(2p\sigma_{Li} 2p\sigma_{Li} \mid 1s_H 1s_H)$	0,5080	−0,0290	−0,0243
$(2p\sigma_{Li} 1s_H \mid 2p\sigma_{Li} 1s_H)$	0,2332	−0,0144	−0,0665

Pour vérifier les résultats obtenus et pour pouvoir estimer les erreurs provenant de l'interpolation, on a également calculé ces mêmes quantités en dérivant directement le polynome donnant l'énergie électronique totale de la molécule. On se rend compte, en regardant le tableau II, que l'accord est satisfaisant au milieu de l'intervalle d'interpolation et que la précision diminue vite lorsqu'on s'approche des limites; on constate que les dérivées sont beaucoup plus sensibles aux erreurs d'interpolation que la fonction elle-même. Les erreurs d'interpolation étant trouvées petites au milieu de l'intervalle, on a calculé la constante de force et la distance d'équilibre relatives à la méthode de l'interaction de configuration directement à partir du polynome donnant l'énergie électronique de la molécule dans cette approximation.

TABLEAU II.

	R en (u.a)	2,0.	2,6.	3,0.	3,5.	4,0.
$\frac{d^2 Eel}{dR^2}$ (Eel en unités de 13.60 eV et R en u.a)	par la formule (6)	−0,3945	−0,3935	−0,2923	−0,2053	−0,1751
	par la dérivation directe	−0,4882	−0,3834	−0,2927	−0,2074	−0,1551

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. La constante de force et la distance d'équilibre sont mieux reproduites par la méthode du champ auto-cohérent que par la méthode de l'interaction de configuration. Les raisons sont peut-être les mêmes que dans le cas de la molécule H_2 où l'on a trouvé des résultats analogues (6). Une autre conclusion ressort

de la comparaison de la constante de force complète à la constante de force qu'on trouve si l'on omet la contribution provenant des électrons de valence.

TABLEAU III.

Distances internucléaires (en Å) *et constantes de force* (en 10^5 dyne.cm^{-1}).

	Champ auto-cohérent.	Interaction de configuration.	Expér. (7).
R_e	1,675	1,727	1,595
k	0,919	0,738	1,026
k (cœur)	0,99	0,90	–

On trouve (tableau III) cette contribution relativement petite. Un résultat semblable ayant déjà été trouvé dans le cas de la molécule H_2, on conclut que, dans de nombreux cas, la répulsion entre les cœurs des atomes est le facteur majeur déterminant les propriétés de la constante de force.

Le calcul a été fait sur la machine électronique I. B. M. 704.

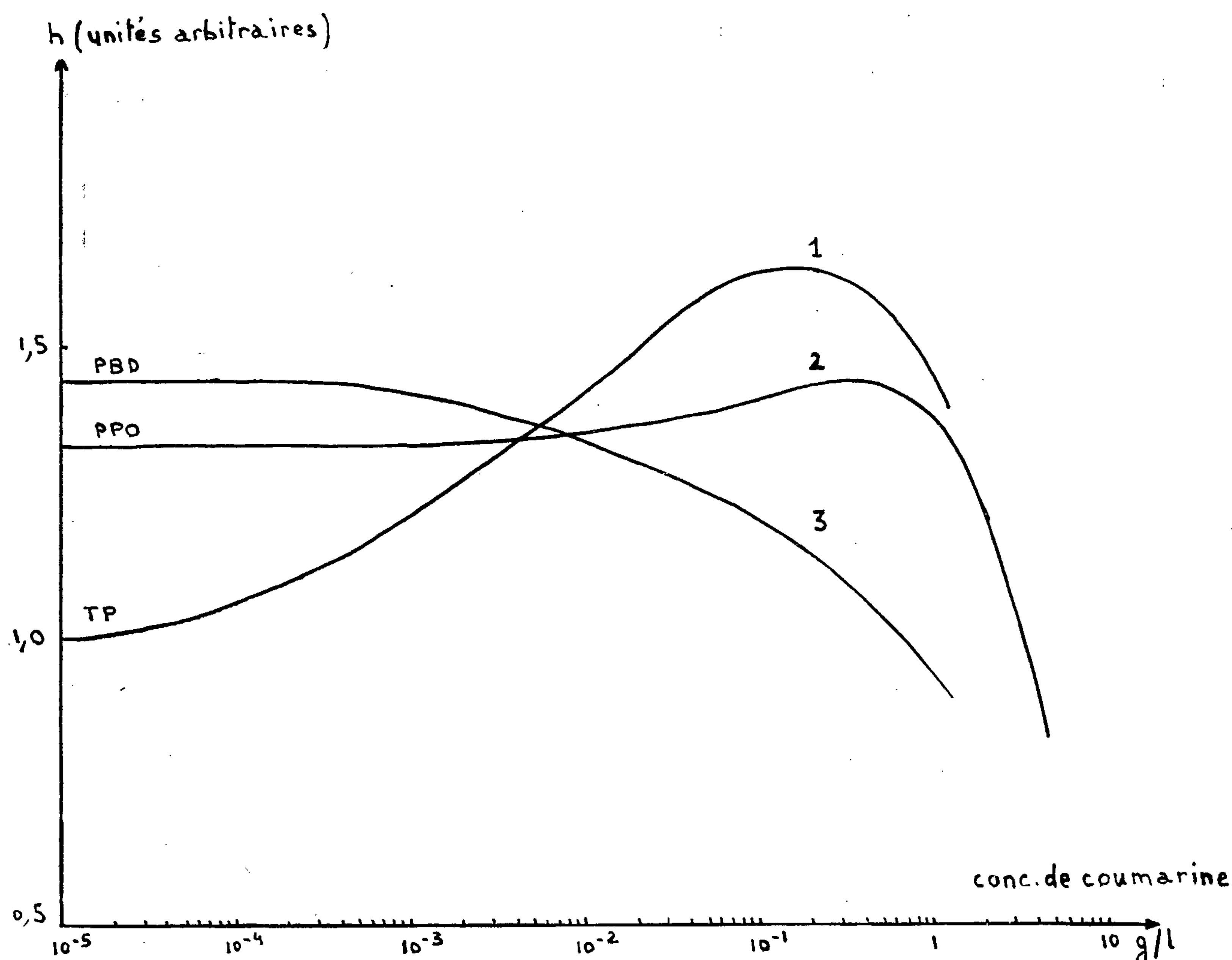
(1) E. HUTCHINSON et M. MUSKAT, *Phys. Rev.*, 40, 1932, p. 340.
(2) I. FISCHER-HJALMARS, *Arkiv Fys.*, 5, 1952, p. 349.
(3) IWAO YASUMORI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 15, 1952, p. 338.
(4) A. M. KARO et A. R. OLSON, *Quarterly Progress Reports of the Solid State and Molecular theory group*, avril 1956, p. 17.
(5) C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1479.
(6) S. BRATOŽ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2050; *Comptes rendus du Colloque International sur le Calcul des fonctions d'onde moléculaires*, Paris, 1958 (sous presse).
(7) A. M. KARO et A. R. OLSON, *Quarterly Progress Reports of the Solide State and Molecular theory group*, octobre 1956, p. 30.
(8) F. H. CRAWFORD et I. JORGENSEN, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 932; 49, 1936, p. 745.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Emploi d'un dérivé de la coumarine comme soluté secondaire dans les scintillateurs liquides.* Note (*) de M. **ANDRÉ COCHE**, Mme **ROLANDE HENCK** et M. **GILBERT LAUSTRIAT**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre qu'un dérivé de la coumarine peut être utilisé comme soluté secondaire dans les scintillateurs liquides.

Kallmann et Furst (1) ont trouvé que l'addition à un scintillateur liquide (composé d'un solvant et d'un soluté organique dit primaire), d'un second soluté convenablement choisi dit secondaire, permet d'améliorer le rendement, en déplaçant le spectre de la lumière émise par le scintillateur vers le domaine de sensibilité maximum de la cathode du photomultiplicateur.

Hayes et coll. [2] ont montré sur de nombreux solutés secondaires que cette amélioration est maximum pour une concentration voisine, en général, de 10^{-1} g/l (concentration optimum). Du fait que le soluté primaire transfère son énergie d'excitation au soluté secondaire, au moins en partie par absorption de lumière, ce dernier devra être choisi parmi des corps organiques fluorescents ayant une bande d'absorption dans le domaine d'émission du soluté primaire (3 600 à 3 800 Å) et un spectre de fluorescence dans la région de sensibilité maximum du photomultiplicateur.



Aussi avons-nous pensé utiliser la 7-diéthylamino-4-méthylcoumarine, comme soluté secondaire. Ce composé, que nous appellerons par la suite coumarine, déjà employé par Arnold [3] comme soluté primaire dans le toluène, présente, en effet, une forte bande d'absorption en dessous de 3 800 Å et un spectre de fluorescence entre 3 700 et 5 000 Å (maximum à 4 250 Å). Il possède de plus un double avantage sur les solutés secondaires usuels : sa dissolution facile dans les solvants organiques et son bas prix de revient.

Au cours de ce travail, nous avons examiné l'effet résultant de l'addition de quantités croissantes de coumarine à des solutions dans le xylène et

le toluène, de paradiphénylbenzène (TP), 2,5-diphényloxazole (PPO) et 2-phényl-5(4-biphénylyl)-1,3,4 oxadiazole (PBD). Dans ces expériences, les différentes solutions ont été comparées en repérant la position du pic correspondant aux électrons de conversion émis par une source de ^{137}Cs (hauteur d'impulsion en volts).

Le scintillateur liquide est contenu dans une cuve cylindrique à fond plat qui repose sur la cathode d'un photomultiplicateur Du Mont 6 292, le contact optique étant assuré à l'aide d'huile silicone. Une feuille d'aluminium entourant la cuve joue le rôle de réflecteur. Les impulsions recueillies à l'anode du photomultiplicateur sont, après amplification, analysées par un sélecteur d'amplitude. L'échantillon de coumarine utilisé est un produit commercial, purifié par dissolution dans de l'alcool éthylique absolu, décoloration sur du charbon végétal actif et précipitation par addition d'eau (une telle purification n'entraîne d'ailleurs qu'une amélioration négligeable).

La figure 1 montre les courbes donnant la variation de la hauteur d'impulsion h en fonction de la concentration en coumarine, pour des solutions de TP, PPO et PBD dans le xylène (la concentration du soluté primaire est celle donnant la meilleure efficacité lorsqu'il est utilisé sans soluté secondaire). De la courbe 1, il ressort qu'avec une solution de TP, la concentration optimum de coumarine est de l'ordre de 2.10^{-1} g/l et que l'addition d'une telle quantité fait passer la hauteur d'impulsion de 1 à 1,6; indiquons, à titre de comparaison, que l'addition, à la même solution de TP, de 0,5 g/l (concentration optimum) de 1,4-di-[2-(5-phényloxazolyl)]-benzène (POPOP), le plus efficace des solutés secondaires actuellement connus, fait passer la hauteur d'impulsion de 1 à 1,75.

Lorsque le soluté primaire est constitué par du PPO (courbe 2), le maximum de la courbe, beaucoup moins accentué que dans le cas précédent, est atteint pour une concentration de l'ordre de 3.10^{-1} g/l; l'introduction de coumarine n'apporte ici qu'une faible amélioration. Ce comportement s'accentue encore dans le cas de solutions de PBD pour lesquelles la hauteur d'impulsion diminue lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de coumarine.

Des expériences analogues aux précédentes, réalisées en utilisant du toluène comme solvant, conduisent à des résultats comparables. Il faut cependant signaler que le transfert d'énergie du soluté primaire au soluté secondaire semble avoir lieu plus facilement que dans le xylène. En effet, le gain obtenu en ajoutant de la coumarine à une solution de TP dans du toluène atteint 70 % et est très voisin de celui qui résulte de l'addition de POPOP à cette même solution.

La coumarine paraît donc être un soluté secondaire d'un emploi intéressant : tout en présentant les avantages déjà signalés (solubilité, prix

de revient), elle permet d'améliorer le rendement des solutions de TP dans le xylène ou le toluène, dans un rapport voisin de celui des meilleurs solutés secondaires tels que le POPOP.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) H. KALLMANN et M. FURST, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 853.

(2) F. N. HAYES, D. G. OTT et V. N. KERR, *Nucleonics*, 14, n° 1, 1956, p. 42.

(3) J. R. ARNOLD, *Science*, 192, 1955, p. 1139.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie nucléaire, Strasbourg.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX — *Étude au microscope électronique de la précipitation dans l'alliage* Al-Zn-Mg *à 7 % de* Zn *et* 3 % *de* Mg (AZ 7 G 3). Note de MM. **BERNARD GENTY**, **RENÉ GRAF** et **GABRIEL LENOIR**, présentée par M. Maurice Roy.

Pour un même traitement, les précipités sont plus petits que dans l'alliage AZ 9 G 1 et leurs formes sont moins nettement différenciées. Des précipités plus volumineux se développent sur les joints de grains, qui sont bordés par une région appauvrie.

L'alliage AZ 7 G 3 a fait l'objet d'examens micrographiques parallèles à ceux de l'alliage Al-Zn-Mg à 9 % de Zn et 1 % de Mg (AZ 9 G 1) (1).

Dans une première phase de l'étude, on avait examiné des répliques, obtenues par oxydation anodique d'échantillons polis électrolytiquement. Les micrographies étaient satisfaisantes pour les températures de revenu supérieures ou égales à 175°, c'est-à-dire au-dessus du domaine de traitement habituel de cet alliage. Elles sont comparables à celles publiées récemment par Varley, Day et Sendorek (2).

Dans une seconde phase de l'étude, qui sera développée ici, on a eu recours à la technique d'amincissement par bombardement ionique, déjà employée pour l'alliage AZ 9 G 1, et les échantillons sont examinés par transparence. On obtient ainsi des micrographies à haute définition, fournissant des renseignements directs, même dans le cas des échantillons revenus à 100°. Elles présentent des analogies avec celles relatives à l'alliage AZ 9 G 1 et nous nous bornerons à préciser les différences observées.

D'une manière générale, pour un même traitement, les particules précipitées sont plus petites que dans l'alliage AZ 9 G 1 et leurs formes sont moins nettement différenciées.

C'est ainsi qu'après 48 h à 150° (*fig.* 1) les précipités sont nombreux et leur taille moyenne est de l'ordre de 150 Å. On remarque cependant quelques « bâtonnets », ne dépassant pas 700 Å.

Dans l'échantillon revenu 96 h à 175° (*fig.* 2) les précipités atteignent 450 Å.

Leur forme apparaît quelconque et il n'y a pas d'indices d'une nette orientation par rapport à la matrice. On observe toujours quelques courtes lames, dépassant parfois 1000 Å. Mais au voisinage des joints de grains,

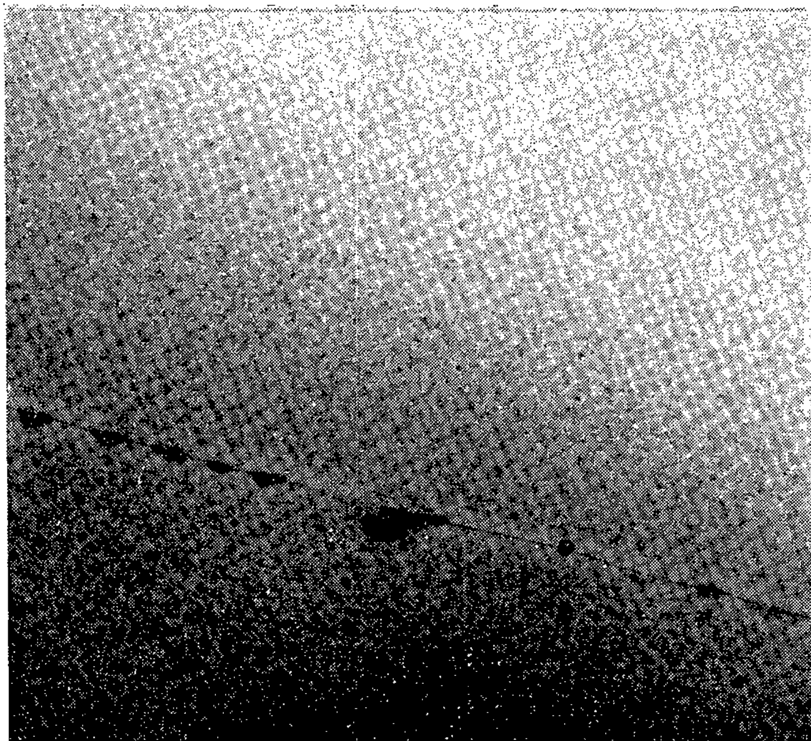


Fig. 1. — 48 h à 150° (× 45 000).

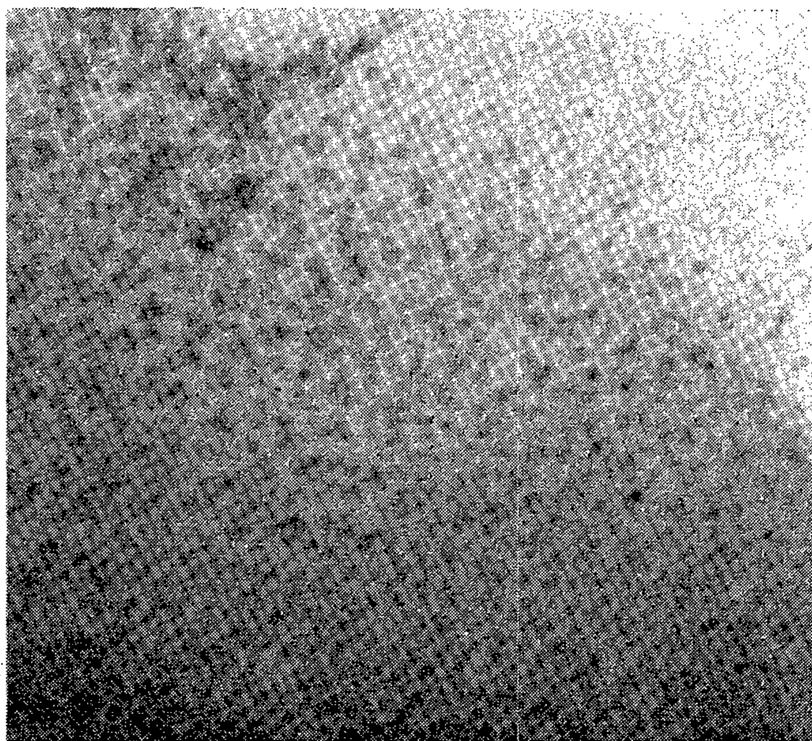


Fig. 2. — 96 h à 175° (× 45 000).

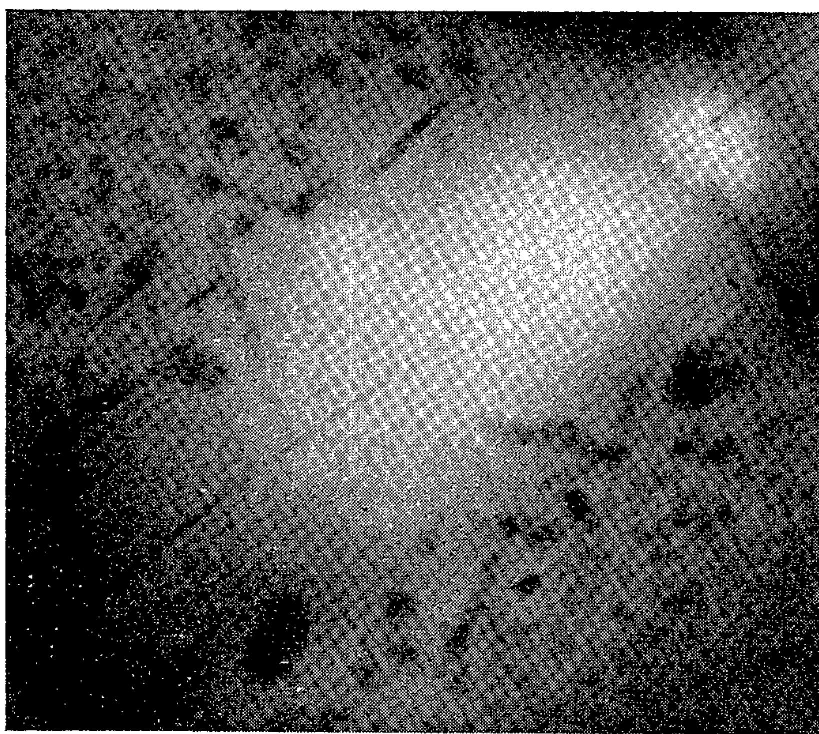


Fig. 3. — 96 h à 175° (× 45 000).

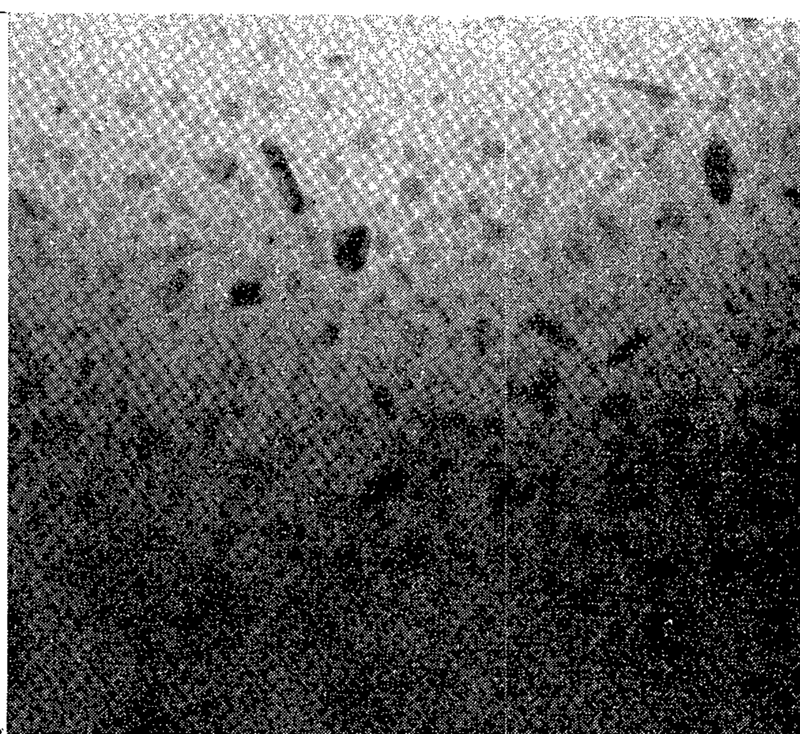


Fig. 4. — 72 h à 200° (× 45 000).

ces lames sont plus fréquentes; leur longueur atteint 2 500 Å et l'on rencontre également des plaquettes à contours hexagonaux, de diamètre 1500 Å (*fig.* 3). On retrouve alors l'aspect de l'alliage AZ 9 G 1 pour le même traitement.

Après revenu de 72 h à 200° (*fig.* 4) on voit encore par endroits quelques lames à l'intérieur des grains, parmi des précipités sans forme bien définie et dont la taille varie entre 450 et 900 Å.

L'ensemble de ces observations concorde bien avec les résultats des rayons X ([3]), ([4]). Rappelons que les diagrammes de Debye-Scherrer montrent dès 135° les raies de la phase $MgZn_2 \eta$. On peut donc admettre que tous les précipités décrits jusqu'ici sont constitués par cette phase. D'après les diagrammes de Bragg, ces précipités présentent par rapport à la matrice de multiples orientations, parmi lesquelles on reconnaît celles qui correspondent à la relation d'épitaxie vérifiée pour l'alliage AZ 9 G 1. Le développement individuel des précipités apparaît cependant difficile, et ce fait peut être attribué à l'existence de fortes tensions de cohérence, en raison probablement de l'excès d'atomes de Mg dans la solution solide. Notons que, même à 100°, les diagrammes de diffusion centrale ne révèlent pas de traînées. Les taches de diffraction des diagrammes de Bragg sont alors très diffuses, et il est probable que la phase η' ([5]) n'intervient pas dans cet alliage : dès 100°, on a de petits précipités de phase $MgZn_2 \eta$, dont la taille moyenne est inférieure à 100 Å d'après les micrographies.

A partir de 200°, la phase d'équilibre $Al_2Mg_3Zn_3$ se forme aux dépens de la phase $MgZn_2$. La transformation est complète à 300° et les précipités ont alors des dimensions de l'ordre du micron. Mais dès 250°, leur taille est importante par rapport à l'épaisseur des échantillons amincis. Dans ces conditions, le bombardement ionique a tendance à provoquer l'évaporation des précipités et la méthode de la réplique d'oxyde donne de meilleurs résultats que l'examen direct.

Il faut ajouter que les joints de grains ont toujours un aspect particulier, beaucoup plus prononcé que pour l'alliage AZ 9 G 1. On observe en effet, dès 100°, la présence de précipités plus volumineux sur les joints que dans les grains eux-mêmes et, corrélativement, un appauvrissement en atomes dissous, de part et d'autre du joint, se traduisant par un liséré ne contenant pas de précipités. La largeur de ce liséré augmente avec la température de revenu (*fig.* 1 et 3). Les résultats obtenus par la méthode de la réplique d'oxyde se trouvent ainsi confirmés ([2]). Les joints constituent nécessairement des régions d'imperfection cristalline, où la germination est très facile, et l'augmentation de la vitesse de diffusion avec la température permet de comprendre l'élargissement de la région appauvrie. Nous avons pu vérifier que, même après vieillissement à la température ordinaire, les joints de grains sont déjà le siège d'une précipitation. Nous venons également de montrer que la forme des précipités est modifiée à la limite de la région appauvrie. Toutes ces observations sont susceptibles de fournir une explication de la fragilité intergranulaire bien connue de cet alliage ([6]).

([1]) B. GENTY, R. GRAF et G. LENOIR, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1731.
([2]) P. C. VARLEY, M. K. B. DAY et A. SENDOREK, *J. Inst. Metals*, 86, 1958, p. 337.

(3) R. GRAF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1311 et 2834.
(4) H. SCHMALZRIED et V. GEROLD, *Z. Metallkde*, 49, 1958, p. 291.
(5) R. GRAF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 337.
(6) J. HERENGUEL, *Rev. Métal.*, 44, 1947, p. 77.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude non-destructive d'une pièce d'orfèvrerie mérovingienne décorée de niellé.* Note de Mme **ADRIENNE R. WEILL**, présentée par M. Georges Chaudron.

En combinant la prise de répliques en vernis nitrocellulosique avec l'analyse par diffraction de rayons X, on trouve que la décoration à base de sulfure d'argent du bijou reste adhérente à la surface tant qu'elle n'est pas décomposée en sulfure d'étain.

Dans une Communication à l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres (1), M. Michel Fleury, Inspecteur des fouilles archéologiques de la Seine, a rendu compte des importantes découvertes faites depuis mars 1957 dans les sous-sols de la Basilique de Saint-Denis.

L'une des pièces mérovingiennes les plus remarquables par la qualité de son décor et la finesse de sa fabrication est une plaque dorsale dont la masse est à base d'argent, tandis que la surface est dorée et décorée de gemmes (*fig.* 1). Aux quatre angles sont rivées des bossettes en or (allié ou non), ornées de points et de lignes de couleur grise.

Par une série d'examens strictement non destructifs, tels que les diagrammes de rayons X en retour, on a reconnu que les gemmes, montées sur paillons, sont des grenats au fer du type essonite (variété d'almandine). De même, on a identifié le sulfure d'argent comme constituant principal de la décoration, dite niellée, des bossettes.

En prenant une réplique en vernis nitro-cellulosique (2) pour relever le tracé du décor de la plaque (*fig.* 2), on a constaté qu'une partie des salissures qui ternissaient la surface restaient incrustées dans la réplique.

De ce fait, on a pu étudier en détail le motif central de quatre triangles. formés par les cous et les becs des oiseaux, motifs dont l'aspect avait intrigué l'archéologue.

Avant la prise de la réplique, on voyait autour d'un centre bien doré, une masse noire formant anneau et limitée, à l'extérieur seulement par un trait gravé.

Après la prise de deux répliques successives, une partie des produits noirs était enlevée, laissant sur le bijou une trace argentée aux contours nets entourant une plaque circulaire dorée.

Une série de diagrammes de rayons X en retour sur la plaque, ou par transmission sur la réplique, ont permis de reconstituer les avatars subis par le motif.

Les produits noirs adhérents à la surface sont principalement constitués par du *sulfure d'argent*, tandis que ceux arrachés par la réplique contiennent du *sulfure d'étain* et de l'*étain libre*.

On confirme ainsi que la masse de l'objet est constituée par un alliage d'argent contenant entre autres des additions d'étain. Par diffusion à travers la dorure, l'étain décompose le sulfure d'argent en sulfure d'étain, tandis que se forme un dépôt d'argent adhérent à la surface et dessinant l'emplacement où l'artiste avait disposé le niellé.

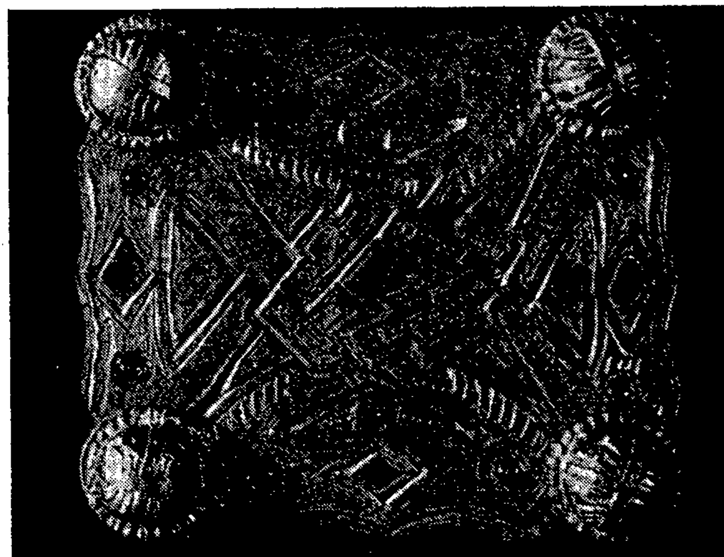


Fig. 1.

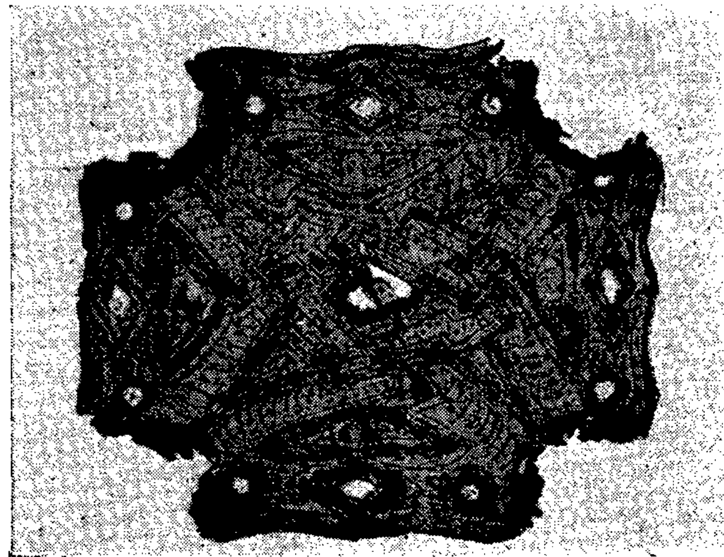


Fig 2.

Fig. 1. — Plaque dorsale, avec bossettes aux angles : décor formé par huit têtes d'oiseau à long cou.
Fig. 2. — Réplique en vernis cellulosique de la surface plane de la même plaque.

Si, au cours de la restauration des portes de bronze du Baptistère de Florence (Italie), le Professeur Bruno Bearzi [3] avait constaté il y a quelques années la diffusion de l'étain à travers la dorure, il ne semble pas que jusqu'ici pareil phénomène ait été observé sur l'argent-étain doré. Toutefois, il n'est pas rare qu'à l'époque mérovingienne l'argent soit allié au cuivre et à l'étain [4].

On peut aussi remarquer que la prise de la réplique procure non seulement un document de haute fidélité pour la lecture du décor (*fig.* 2), mais opère un nettoyage scientifique du bijou.

Entendons par là que la surface de la pièce recouvre ainsi son brillant — sans aucun polissage — du seul fait du dégagement des produits de décomposition formant les salissures, tandis que les décors d'origine restent en place s'ils sont chimiquement intacts. D'autre part, les produits arrachés sont conservés point par point par la réplique, ce qui permet de les analyser par la diffraction des rayons X.

Cette méthode permet de fournir aux archéologues et aux restaurateurs des précisions utiles pour leurs travaux, tout en rendant au conservateur un objet conforme à son état d'origine.

Une relation plus détaillée sera publiée ailleurs.

(1) Séance du 9 mai 1958.

(2) A. VAN EFFENTERRE, P. A. JACQUET et E. MENCARELLI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2355.

(3) Prof. BRUNO BEARZI, Communication verbale.

(4) ED. SALIN, Communication verbale.

PHYSICO-CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la formation de polymères au cours de l'irradiation du triméthyl-2.4.4 pentène-1*. Note (*) de M. **GABRIEL DE GAUDEMARIS**, transmise par M. Louis Néel.

Sous l'effet des doses élevées d'électrons, le triméthyl-2.4.4 pentène-1 conduit avec un rendement radiochimique G = 6,5 à des polymères bien définis. La vitesse de polymérisation est liée à la dose administrée par une relation d'ordre 1, relation vérifiée avec une bonne précision. D'autre part, on obtient avec une sélectivité intéressante les dimère et trimère, aisément séparables.

L'examen de la littérature révèle qu'il a été consacré beaucoup moins de travaux à l'irradiation des oléfines (monomères vinyliques exceptés) qu'à celle des paraffines. Il est cependant acquis que les carbures éthyléniques, beaucoup moins sensibles au craquage radiochimique que les saturés, donnent un rendement plus élevé en polymères. La présente Note a pour but de rapporter quelques résultats d'une étude sur cette polymérisation radiochimique des oléfines, résultats acquis en premier lieu sur le triméthyl-2.4.4 pentène-1.

Cet hydrocarbure (de pureté égale à 99 %) a été soumis à des doses élevées (allant jusqu'à $1,5.10^{23}$ eV/g) d'électrons accélérés à 500 kV. Le courant débité par l'accélérateur atteignait 1 MA, ce qui permettait de dissiper effectivement (dosimétrie au cyclohexane) jusqu'à 200 W dans le liquide. Nos expériences ont été conduites à des températures de 30 à 60°, l'hydrocarbure étant préalablement désoxygéné par barbotage prolongé d'azote.

On observe que la disparition du triméthyl-2.4.4 pentène-1 est donnée à intensité constante par la relation

$$-\frac{dx}{dt} = \mathrm{K}x,$$

x étant le pourcentage restant du monomère à l'instant t. Cette loi a été déterminée par le tracé de la courbe

$$\log\frac{100}{x} = k\mathrm{D},$$

D étant la dose administrée (D = It) que nous évaluons commodément en watts-heure. Cette courbe est une droite, jusqu'à 90 % de conversion

environ. Ce résultat que nous avons vérifié à trois intensités (143, 270 et 400 μA) met en évidence une sélectivité, inhabituelle en radiochimie, de l'action du rayonnement sur le monomère.

La formation du polymère est également représentée par une relation d'ordre 1,

$$\frac{dx'}{dt} = \mathrm{K}(100 - x'),$$

x' étant le pourcentage de polymère formé.

Vérifiée comme précédemment, cette loi n'est ici suivie que jusqu'à 50 % de conversion. Au-delà, il y a radiolyse du polymère, si bien que le rendement en ce produit ne peut dépasser 80-85 % du monomère mis en œuvre.

La formation du polymère est liée à l'intensité du rayonnement par la relation

$$\frac{dx'}{dt} = k\mathrm{I}^n, \qquad \text{avec} \quad n \# 1{,}25.$$

L'exposant a été déterminé par le tracé de la droite

$$\log \text{vit. initiale} = f(\log \mathrm{I})$$

dans la gamme 26 μA < I < 426 μA. Cette gamme est trop étroite pour une mesure entièrement satisfaisante, mais son extension se heurte à de grosses difficultés expérimentales. Quant à la disparition du monomère, on trouve de la même manière qu'elle est simplement proportionnelle à l'intensité, comme le laissait prévoir la relation trouvée entre la vitesse de polymérisation et la dose administrée.

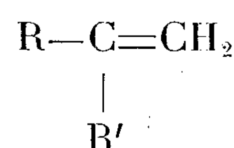
La masse moléculaire moyenne du polymère croît exponentiellement avec la dose administrée. La courbe $\log \overline{\mathrm{M}} = k\mathrm{D}$ est une droite.

Nous avons pu séparer les polymères de degrés de polymérisation (DP) successifs (1, 5, 2, 3, ..., 6) par distillation. Aux faibles dosages (< 0,5 Wh/g), on ne trouve que le polymère DP 2, avec un peu de DP 3. Aux dosages moyens (# 1 Wh/g) on voit apparaître le terme de DP 4, avec prédominance (40 %) de DP 2. Aux dosages élevés (3 à 6 Wh/g) les termes supérieurs apparaissent (40 % de DP 8 et au-dessus à 5 Wh/g). Nous avons obtenu des résidus de masses moléculaires 1000 et plus, mais les polymères de DP > 8 n'ont pu être encore isolés.

On obtient un rendement radiochimique $G'_i = 6{,}5$ calculé en polymère brut. Une dose de 2 Wh/g amène une conversion de 47 %.

La structure de ces polymères est en cours d'examen par les méthodes habituelles. Dès à présent, la spectroscopie infrarouge a permis d'établir que tous les polymères successifs ont une structure très voisine, et pos-

sèdent un groupe terminal



Ce fait est très important, car il montre que tous ces produits sont formés selon le même mécanisme.

On isole toujours un faible pourcentage de triisobutylène (DP = 1,5), ce qui prouve qu'il y a dépolymérisation en isobutène, et recondensation sur le triméthylpentène.

Les produits légers ($É_{760} < 90^{o}$) ne sont obtenus qu'en très faible quantité (3 % au maximum). Ceci illustre la résistance bien connue des oléfines au craquage radiochimique, et montre que le polymère jouit de la même propriété.

Durant l'irradiation, il se produit des quantités notables de gaz ($G_{gaz} = 1,7$) qui peuvent être analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ces gaz sont constitués d'hydrogène (20 à 40 %), de méthane (15 à 25 %), d'éthane et d'éthylène (5 % environ), de propane et de propylène (5 %), d'isobutane (8 à 15 %) et d'isobutène (20 à 35 %). La présence de ce dernier gaz confirme, bien entendu, la rupture du triméthyl-2.4.4 pentène-1.

La composition du gaz est peu affectée par la dose totale administrée : ceci montre que le polymère (qui est radiolysé dès que sa teneur dépasse 50 %) donne les mêmes produits de décomposition que le monomère. Par contre, l'intensité du rayonnement a plus d'influence sur la composition du gaz : aux fortes intensités, il y a élévation de la teneur en isobutane et isobutène. La quantité de gaz formé est strictement proportionnelle à la dose totale : jusqu'à plus de 80 % de conversion, le débit gazeux était proportionnel à l'intensité.

La détermination du mécanisme de cette polymérisation est en cours. Il est certain qu'il ne s'agit pas d'une réaction en chaîne. En effet :

— L'absence de chaîne cinétique est établie par la faible valeur du rendement radiochimique;

— L'absence de chaîne matérielle est prouvée par le fait qu'aux faibles doses on ne trouve que les polymères de degré de polymérisation 2 ou 3.

De même, il ne s'agit certainement pas d'une condensation exclusivement radicalaire. Avec une chaîne aussi courte,un mécanisme radicalaire ne devrait pas donner de produits aussi bien définis, et la structure de la double liaison ne devrait pas être conservée. La connaissance de la structure des polymères donnera des précisions sur le mécanisme de leur formation.

L'extension de ces recherches à d'autres oléfines et également à d'autres

composés éthyléniques est en cours; les détails opératoires et les constantes de produits obtenus seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Distribution des charges et allongement des liaisons suivant l'ion métal activateur dans le complexe enzyme-métal-substrat.* Note (*) de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour l'étude du rôle de l'ion métallique activateur dans le complexe de transition enzyme-métal-substrat, j'ai calculé les niveaux d'énergie, la baisse d'énergie d'activation due à la formation de ce complexe et responsable de la catalyse enzymatique [1].

La présence du cation métallique qui attire les électrons mobiles perturbe la distribution des charges sur les atomes de la liaison peptidique et, de ce fait, change l'énergie des liaisons entre ces atomes.

Géométrie du complexe. — Il se forme entre les atomes de la liaison peptidique et l'ion métallique un cycle. L'atome N et l'atome O occupant chacun une extrémité d'une liaison hybride.

Fernélius et Wells ont étudié l'encombrement maximum à l'intérieur des complexes de coordination. Ils ont établi un rapport nécessaire entre la longueur de la partie de la molécule comprise entre deux liaisons hybrides et le rayon de l'ion métallique central. Si R_M est le rayon de l'ion métallique et L la longueur de la partie de la molécule située entre deux liaisons hybrides consécutives on a, dans un complexe octaédrique $sp^3\,d^2$ ou $d^2\,sp^3$, le rapport $R_M/L \geqq 0{,}41$. Pour la liaison peptidique on a, en moyenne, $N—C = 1{,}32$ Å et $C—O = 1{,}24$ Å. Soit $L = 2{,}56$ Å. Ce qui correspond à un rayon métallique tel que $R_M > 1{,}05$.

Cette condition se trouve réalisée pour les rayons covalents des ions métalliques étudiés en protéolyse.

Charges et longueurs de liaison. — Dans la molécule de dipeptide quatre électrons sont délocalisés sur les atomes de la liaison peptidique. La présence du cation métallique sur le cycle va perturber la distribution des charges. Suivant les propriétés électroniques de l'ion activateur les charges seront réparties différemment sur les atomes du cycle.

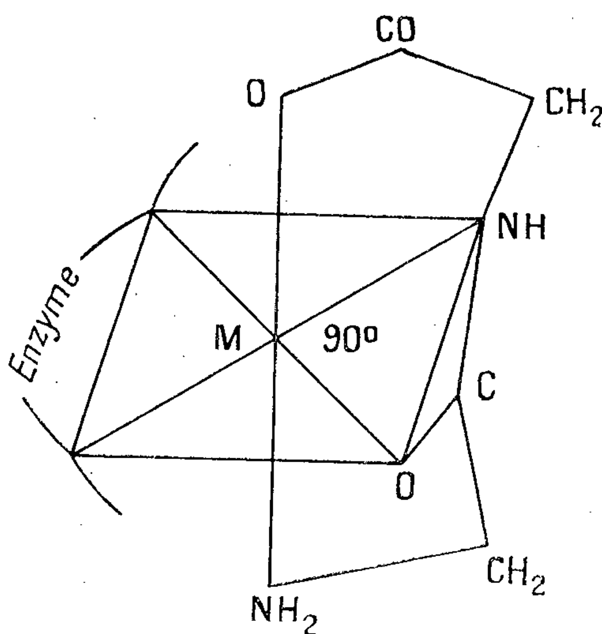
Les ions métalliques étudiés sont ceux qui activent généralement la rupture de la liaison peptidique. Ce sont les cations divalents des métaux de transition du premier groupe possédant plus de cinq électrons 3 *d* tels que : Mn^{++}, Co^{++}, Zn^{++}. C'est aussi Mg^{++} qui n'appartient pas à ce groupe, mais qui est fortement électropositif.

Mg^{++} et Mn^{++} qui agissent souvent dans les catalyses protéolytiques et parfois sur les mêmes substrats, sont pourtant très différents.

Mg^{++} est fortement électropositif et possède une grande électroaffinité, mais il ne contient pas d'orbites 3 *d*.

Mn^{++} a cinq électrons célibataires dans ses orbites 3 *d* et, de ce fait, est très fortement paramagnétique.

Malgré leur structure électronique différente, certaines caractéristiques les rapprochent. Ils ont des coefficients d'électronégativité et des potentiels d'ionisation voisins. Le premier tend à donner des complexes purement électrostatiques, le second des complexes covalents par orbites internes $d^2\,sp^3$.



Le calcul des charges a été fait à partir des coefficients donnés par l'équation séculaire (1) en tenant compte du recouvrement.

Les longueurs de liaison sont calculées, à partir des indices, selon Gordy (1).

La distribution initiale des charges est celle de la liaison peptidique et les longueurs de liaison initiales sont : CN = 1,32 Å et CO = 1,24 Å.

1. Mg^{++}. — Électronégativité : 1,2. Électroaffinité : 1,55. Potentiel d'ionisation : $E_{12} = 22,57$ eV.

Charges :

Sur Mg^{II} : 0,505174598;

N : 2,148139144 au lieu de 2, très légèrement négatif;

C : 1,110742776 au lieu de 1, très légèrement négatif;

O : 0,444294366 au lieu de 1, très fortement positif.

Mg^{++} fortement électropositif agit surtout sur le groupement CO^- dans la formation du complexe. Dans la formation de la liaison entre Mg^{++} et O^-, une partie de la charge de O^- est passée sur l'ion métallique.

Pour l'hydrolyse, C légèrement positif ne peut se lier à OH^-, par contre, O devenu fortement positif tend à se lier à OH^- pour donner C—O—OH.

Mg^{++} agissant sur le groupement carboxyl on comprend qu'il soit surtout actif dans les carboxypeptidases.

Longueurs des liaisons. — Elles sont calculées à partir des indices de liaison selon les formules de Gordy.

$R_{CN} = 1,575$ Å, cette distance étant sensiblement plus grande que celle d'une liaison CN simple (1,47 Å), on peut considérer que les atomes C et N sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que la liaison CN soit rompue.

$R_{CO} = 1,381$ Å. Cette liaison s'est allongée puisque, dans une protéine, elle est d'environ 1,24 Å, mais elle reste plus courte qu'une liaison simple CO qui est de 1,42 Å.

2. Mn^{++}. — L'ion manganeux est très fortement paramagnétique avec un moment magnétique de 5,2 à 6 μ_B. Électronégativité : 1,25. Électroaffinité : 1. Potentiel d'ionisation : $E_{12} = 23,1$ eV.

Charges :

Sur Mn^{II} : 0,3188 assez faible;
N : 1,982067 au lieu de 2 sensiblement positif;
C : 0,086765 au lieu de 1 très fortement positif;
O : 1,600435 au lieu de 1 très fortement négatif.

L'ion métallique, fortement paramagnétique et assez fortement électropositif, attire les électrons mobiles du cycle. Les indices de liaison M—N et Mn—O ayant sensiblement la même valeur (Mn—N = 0,48456 et Mn—O = 0,5) les électrons sont attirés de la même façon dans la direction N—Mn et O—Mn. C'est donc l'atome le plus lointain qui perd sa charge, C devient fortement positif. Mais, comme d'autre part, l'ion manganeux a une électroaffinité bien moindre que Mg^{++}, les charges sont retenues par N et par O.

Dans le mécanisme de l'hydrolyse, C très fortement positif peut se lier à OH^- selon $C\langle{}^{O}_{OH}$.

La somme des charges correspondant aux électrons délocalisés est voisine de 4. Les charges sont donc presque entièrement réparties sur les atomes.

Longueurs des liaisons. — $R_{CN} = 1,56$ Å beaucoup plus grande que 1,47 Å, la liaison CN peut être considérée comme rompue.

$R_{CO} = 1,302$ Å alors que la liaison simple est de 1,42 Å et la double liaison de 1,24 Å. La liaison CO s'est simplement un peu allongée.

Discussion. — Les ions Mg^{++} et Mn^{++} agissent suivant un mécanisme différent pour aboutir aux mêmes résultats. La perturbation des charges permet que C et N soient tous les deux négatifs ou positifs de façon à se repousser suffisamment pour que la liaison CN se rompe.

D'autre part, O devient fortement positif quand C est négatif et fortement négatif quand C est positif. Dans les deux cas, les atomes C et O restent liés. Dans l'hydrolyse, l'atome devenu positif peut se lier à OH^-.

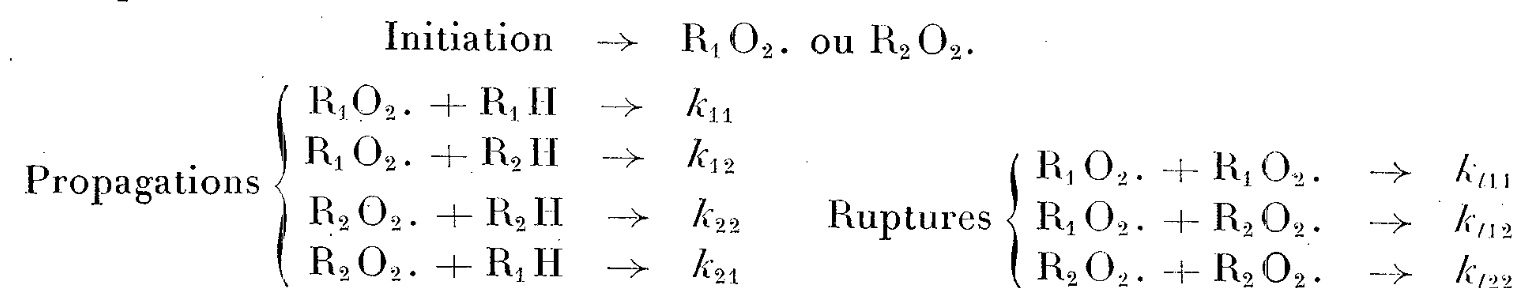
(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 116 et **247**, 1958, p. 932.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence des ruptures croisées sur la vitesse globale des réactions en chaînes compétitives.* Note de M. **Jacob Alagy**, Mlle **Geneviève Clément** et M. **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

On a montré dans le cas des réactions en chaînes d'oxydation des hydrocarbures que l'addition d'un second réactif à faible constante de rupture conduit généralement à une accélération de la vitesse globale, même si ce second réactif a une vitesse d'oxydation inférieure à celle du réactif initial. Ce résultat est en accord avec la théorie générale des réactions en chaînes.

Le schéma général des réactions en chaînes compétitives (1) (copolymérisations, cooxydations) s'écrit dans le cas de l'oxydation de deux hydrocarbures R_1H et R_2H.



L'hypothèse des chaînes longues et de la stationnarité des radicaux libres conduit à l'expression classique de la vitesse globale :

$$V = \frac{V_i^{\frac{1}{2}}(k_{21}k_{11}[R_1H]^2 + 2k_{12}k_{21}[R_1H][R_2H] + k_{22}k_{12}[R_2H]^2)}{(k_{t11}k_{21}^2[R_1H]^2 + 2k_{t12}k_{t21}[R_1H][R_2H] + k_{t22}k_{12}^2[R_2H]^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

La pente de la tangente à la courbe : vitesse globale en fonction de la fraction molaire $\{[R_2H]/([R_2H]+[R_1H])\}$ quand $[R_2H] \rightarrow 0$, c'est-à-dire au voisinage de R_1H pur, s'exprime par l'équation

$$\frac{dV}{d[R_2H]} = \frac{V_1^0 k_{12}}{k_{11}}\left(2 - \frac{k_{t12}k_{11}}{k_{t11}k_{21}}\right) = \frac{V_1^0 k_{12}}{k_{11}}\left(1 - \frac{k_{t12}k_{11}}{k_{t11}k_{21}}\right) + \frac{V_1^0 k_{12}}{k_{11}},$$

où l'on a mis en évidence l'expression analytique de

$$\frac{dV_1}{d[R_2H]} = \frac{V_1^0 k_{12}}{k_{11}}\left(1 - \frac{k_{t12}}{k_{t11}}\frac{k_{11}}{k_{21}}\right),$$

pente de la tangente (pour $[R_2H] \rightarrow 0$) à la courbe de vitesse d'oxydation de

R_1H dans le mélange. Comme nous avons

$$V = V_1 + V_2; \qquad \frac{dV}{d[R_2H]} = \frac{dV_1}{d[R_2H]} + \frac{dV_2}{d[R_2H]}.$$

On en déduit $dV_2/d[R_2H] = V_1^0 k_{12}/k_{11}$ pente de la tangente, (pour $[R_2H] \to 0$) à la courbe de vitesse d'oxydation de R_2H dans le mélange.

Nous admettrons les hypothèses suivantes, valables en particulier dans le cas des oxydations :

1° Les radicaux peroxydiques ont sensiblement la même réactivité. La vitesse d'attaque d'un hydrocarbure par ces radicaux n'est pratiquement déterminée que par la nature de cet hydrocarbure $k_{11}/k_{21} \# 1$;

2° La constante de ruptures croisées des radicaux a une valeur intermédiaire entre les constantes de rupture des radicaux de même espèce (hypothèse plus générale)

$$k_{t22} < k_{t12} < k_{t11}.$$

La courbe vitesse initiale en fonction de la fraction molaire des hydrocarbures présente alors nécessairement l'une des trois allures schématisées sur la figure 1, quelles que soient les valeurs relatives de V_1^0 et V_2^0 (V^0 étant la vitesse d'oxydation d'un hydrocarbure pur). Puisque $k_{t12} < k_{t11}$, l'addition du réactif R_2H, même si sa vitesse d'oxydation V_2^0 est inférieure à V_1^0, conduit à une accélération de la vitesse globale V. De plus la vitesse d'oxydation V_1 de R_1H dans le mélange est elle-même accrue par l'addition de R_2H :

$$\left(\frac{dV_1}{d[R_2H]} > 0\right).$$

L'examen du cas symétrique

$$k_{t11} < k_{t12} < k_{t22}$$

conduit évidemment à considérer pour R_2H pur l'allure des courbes envisagées précédemment pour R_1H ($[R_1H]$ tendant vers zéro).

a.	Pente négative :	$2k_{t11} < k_{t12}$	(courbe *a*);
b.	» nulle :	$2k_{t11} = k_{t12}$	(courbe *b*);
c.	» positive :	$2k_{t11} > k_{t12} > k_{t11}$	(courbe *c*).

L'examen précédent permet donc de conclure que lorsque l'addition de R_1H à R_2H conduit à une diminution de la vitesse globale ($k_{t22} < k_{t12}$), l'addition de R_2H à R_1H conduira nécessairement à une accélération de la vitesse globale ($k_{t12} < k_{t11}$).

Ces considérations résultent directement de l'étude mathématique de l'équation générale de la vitesse globale des réactions en chaînes compétitives.

On avait déjà observé expérimentalement l'influence inhibitrice de R_1H sur la vitesse d'oxydation de R_2H ([2]), ([3]), bien que R_1H s'oxydât plus vite que R_2H, mais on n'avait jamais mis en évidence l'effet accélérateur corrélatif

de R_2H sur R_1H que prévoit la théorie. Nous avons pu montrer cet effet dans le cas de l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures en phase liquide à 60°C sous une atmosphère d'oxygène, l'azobisisobutyronitrile étant utilisé comme initiateur à la concentration 0,06 mol/l. La réaction est suivie par absorption d'oxygène.

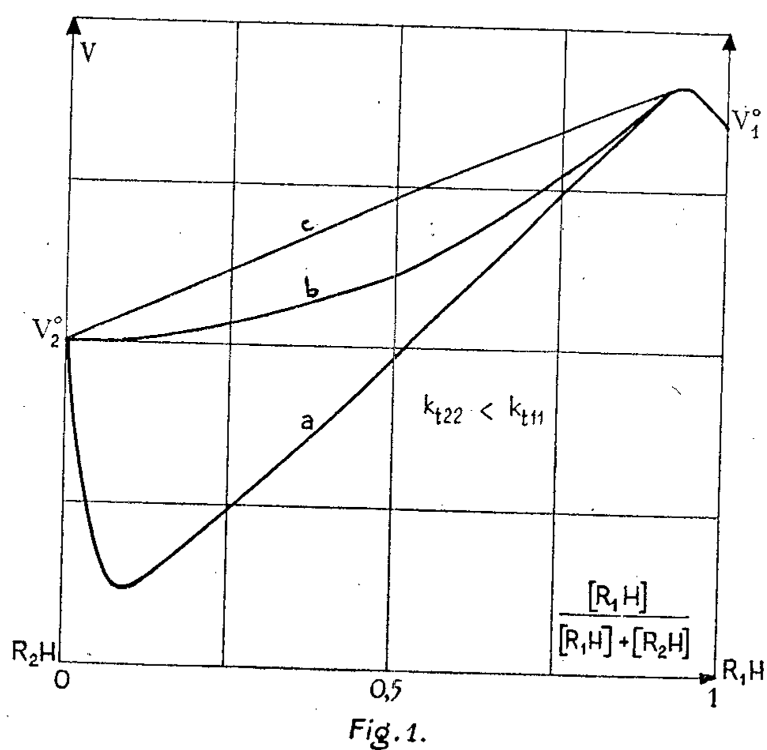


Fig. 1.

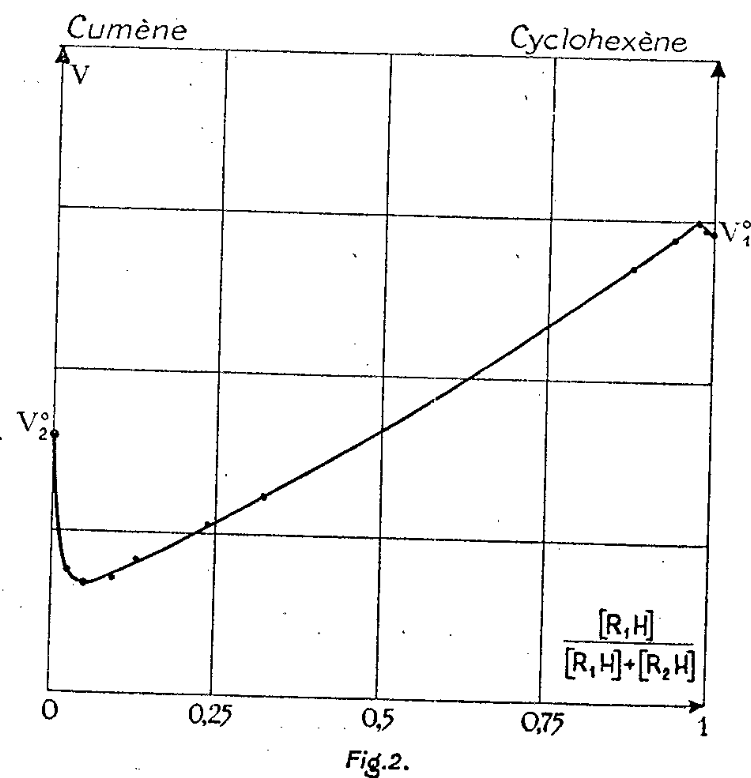


Fig. 2.

Le cas de l'oxydation du mélange cumène-cyclohexène est particulièrement significatif. Le cumène, qui seul, s'oxyde plus lentement que le cyclohexène accélère la vitesse globale. Inversement l'addition du cyclohexène dans le cumène présente un effet inhibiteur (*fig.* 2).

Ces résultats sont en accord avec la théorie classique des réactions en chaînes compétitives. Ils mettent en évidence l'influence primordiale de la constante de ruptures croisées qui peut, dans certains cas, inverser l'effet des constantes de propagation.

(1) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, John Wiley and Sons, New-York, 1957.
(2) G. A. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4583.
(3) G. A. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1047.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les anomalies de conductibilité des solutions d'halogénures d'iode, d'aluminium et de phosphore, dans l'acétonitrile et dans le nitrobenzène.* Note de M. **Max Graulier**, présentée par M. Louis Hackspill.

Étude de l'influence de la solvatation des ions et de la polymérisation du soluté sur la conductibilité équivalente des solutions considérées.

La conductibilité équivalente d'une solution est donnée par la formule d'Onsager :

$$(1)\qquad \Lambda = \Lambda_0 - \alpha\sqrt{c};\qquad \alpha = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8,2.10^5}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0.$$

Cette expression n'est valable que si l'électrolyte est fortement dissocié. Elle s'applique donc bien dans un domaine de concentration ne dépassant pas 0,01 mole/l. Les ions sont libres ou solvatés si les valeurs théoriques et expérimentales de α concordent ou non.

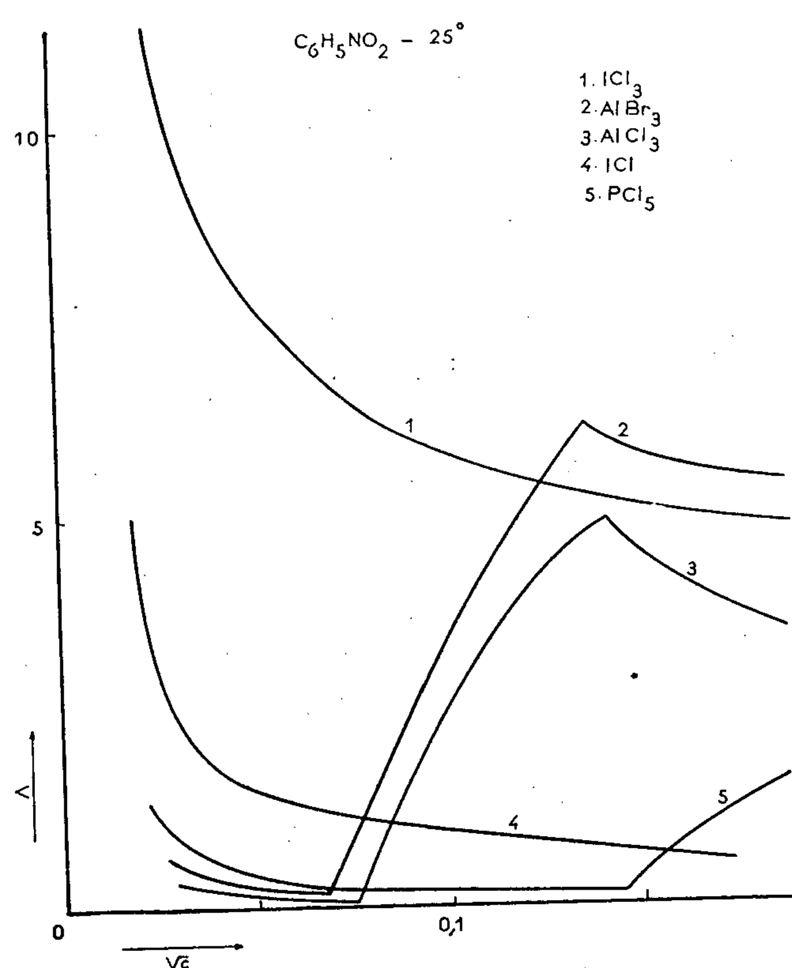


Fig. 1.

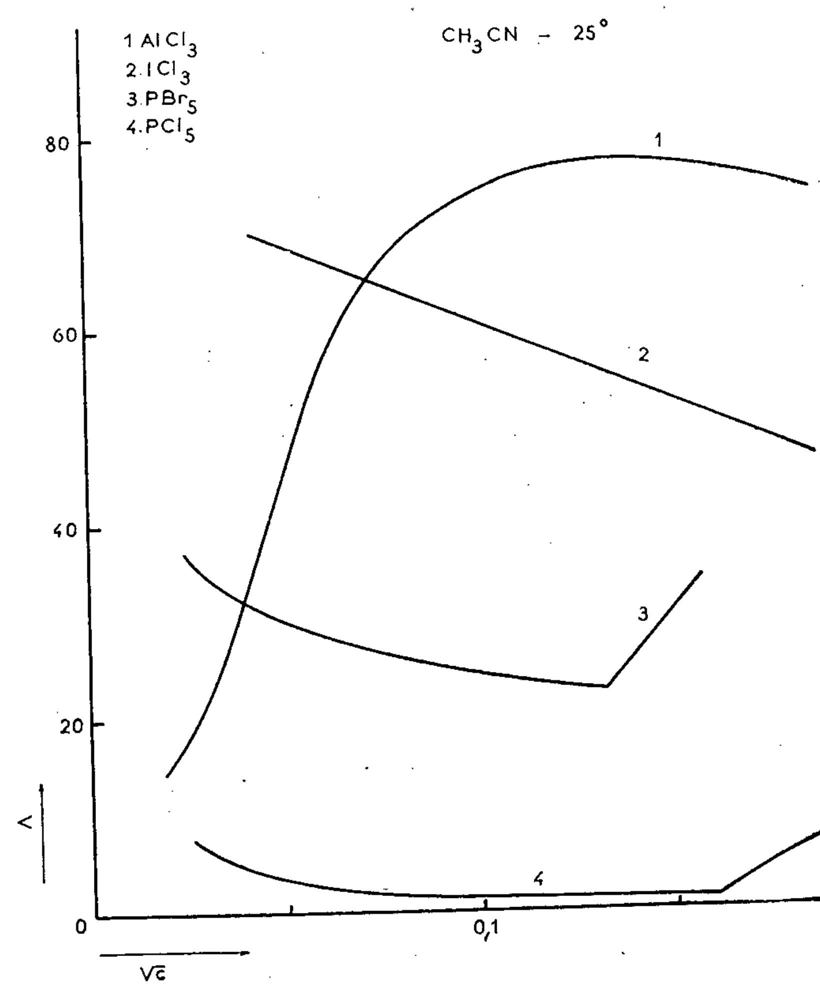


Fig. 2.

Nos mesures sont effectuées à 25°, sur des solutions d'halogénures d'iode, d'aluminium, et de phosphore, dans l'acétonitrile, et le nitrobenzène. A cette température, la constante diélectrique de ces deux solvants est voisine, la viscosité du nitrobenzène est environ cinq fois plus grande que celle de l'acétonitrile.

La conductibilité équivalente des solutions d'halogénures considérés en fonction de la concentration est représentée graphiquement par deux types de courbes (*fig.* 1 et 2).

1. Courbes décroissantes : L'ionisation croît dans ce cas avec la dilution selon la loi d'Arrhenius et Walden.

Les conductibilités équivalentes des solutions de monochlorure d'iode et celles de trichlorure d'iode dans le nitrobenzène suivent cette loi. Toutefois, l'extrapolation des courbes pour $c = 0$ est très délicate, l'ionisation tardant

toujours à se manifester. Le tableau I indique les valeurs de Λ_0, α et α_p ; α_p étant la pente à l'origine de la courbe.

TABLEAU I.

Solvant.	Composé.	Λ_0.	α.	α_p.
$C_6H_5NO_2$	ICl_3	25	65	620
	ICl	16	57	750
	PCl_5	3,0	46,4	83
	$AlBr_3$	1,8	46,1	54
	$AlCl_3$	1,0	45,5	23
CH_3CN	ICl_3	76	283	160
	PCl_5	17	241	405

La forte croissance de la conductibilité équivalente lorsque la concentration tend vers zéro et la valeur élevée de la pente à l'origine sont vraisemblablement dues à une ionisation secondaire. Par exemple, ICl_3 est totalement dissocié suivant le schéma :



$$ICl_3 \rightleftharpoons ICl_2^+ + Cl^-.$$

Si ICl_2^+ est dissocié : $ICl_2^+ \rightleftharpoons I^{+++} + 2\,Cl^-$, la formule (1) ne s'applique plus et la conductibilité équivalente est plus élevée que la normale; c'est le cas en solution suffisamment diluée.

Les solutions de trichlorure d'iode dans l'acétonitrile sont instables. L'augmentation de la conductibilité avec le temps est due à la dissociation du complexe solvaté ICl_3, $n\,CH_3CN$, phénomène lent.

L'équilibre est d'autant plus long à atteindre que la dilution est grande. La conductibilité équivalente des solutions stables décroît de façon sensiblement linéaire lorsque la concentration croît.

2. Courbes croissantes dans un domaine de concentration donné seulement; deux phénomènes peuvent leur correspondre.

a. Variation de la polymérisation des molécules ou des ions du sel dissous;

b. Variation de la solvatation des ions.

Dans la première hypothèse, les ions forment des agrégats contenant beaucoup de particules. Chacun d'eux a une charge élevée qui tend à accroître la mobilité. En effet cette charge est proportionnelle au volume, tandis que la résistance au déplacement est proportionnelle au rayon de l'ion. En général, l'association croît avec la concentration ; donc, à très grande dilution, la conductibilité équivalente s'élève, puis décroît lorsqu'une concentration critique est atteinte.

Les solutions de $AlCl_3$ dans l'acétonitrile se distinguent des solutions dans le nitrobenzène. En effet la conductibilité équivalente des premières croît à partir de 0,0004 mole par litre et passe par un maximum très aplati quand la concentration atteint 0,0185 mole par litre. Elle est donc du type correspondant à la théorie des ions associés.

Par contre, la conductibilité équivalente de $AlCl_3$ dans le nitrobenzène décroît d'abord, puis croît lorsque la concentration atteint 0,0065 mole/l.

D'autre part, des mesures cryoscopiques montrent que les molécules de $AlCl_3$ sont d'autant plus associées que la dilution est grande, ce qui est contradictoire avec une croissance de la conductibilité équivalente. Toutefois ces mesures cryoscopiques sont effectuées sur des solutions plus concentrées que celles étudiées par conductimétrie. Il n'est donc pas exclu qu'à très grande dilution l'association des ions suive une autre loi.

L'hypothèse des ions associés n'est pas valable pour les solutions de PCl_5, ce dernier étant totalement dissocié suivant la réaction :



$$PCl_5 \rightleftharpoons [PCl_4]^+ + Cl^-,$$

ou, plus vraisemblablement :





$$PCl_5,\ nC_6H_5NO_2 \rightleftharpoons [PCl_4,\ nC_6H_5NO_2]^+ + Cl^-,$$
$$PCl_5,\ n'CH_3CN \rightleftharpoons [PCl_4,\ n'CH_3CN]^+ + Cl^-.$$

Lorsque la température croît, la conductibilité équivalente des solutions de PCl_5 dans le nitrobenzène ou dans l'acétonitrile s'élève, et le minimum se déplace vers les faibles concentrations. Dans le nitrobenzène, il correspond respectivement à 0,0205 et 0,0195 mole/l pour 25 et 45°. Dans CH_3CN, à 0,027; 0,025; 0,012 mole/l pour 0°, 25 et 45°. Ces faits s'accordent avec une diminution brusque de la solvatation lorsque la concentration atteint la valeur singulière.

Les deux hypothèses admises expliquent les caractères particuliers de la conductibilité des halogénures considérés dans l'acétonitrile et le nitrobenzène. La conductibilité équivalente des solutions de $AlCl_3$ est due principalement à l'association des ions; celle des halogénures de phosphore est due à une variation de la solvatation en fonction de la concentration. La connaissance du nombre exact de molécules de solvant liées à l'ion permettrait de déterminer quantitativement cet effet.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des solutions aqueuses des sulfamates alcalins sur l'oxyde d'argent.* Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les solutions aqueuses des sulfamates d'ammonium, de potassium, de sodium et de lithium dissolvent de notables quantités d'oxyde d'argent. Par cristallisation de ces solutions on obtient de différents sulfamates doubles du sulfamate d'argent avec les sulfamates mentionnés.

Le sulfamate d'argent NH_2SO_3Ag, a été préparé par Berglund [1] en faisant agir une solution bouillante de sulfamate de baryum sur le sulfate

d'argent. Le même auteur a également remarqué que, par double décomposition entre NO_3Ag et NH_2SO_3K on n'obtient pas le sulfamate d'argent, mais des cristaux mixtes de sulfamate d'argent et de nitrate de potassium. D'autre part, Divers et Haga [2] ont observé que l'acide sulfamique additionné à une solution de nitrate d'argent empêche la précipitation de l'oxyde d'argent par la soude. Tous ces faits m'ont conduit à une étude systématique de l'action des solutions de différents sulfamates sur l'oxyde d'argent fraîchement préparé. Sont donnés ci-dessous, les résultats concernant les sulfamates d'ammonium, de potassium, de sodium et de lithium.

Au début on remarque que l'action de l'acide sulfamique sur l'oxyde d'argent mène à la formation du sulfamate d'argent. On a donc préparé le sulfamate d'argent en ajoutant un excès d'oxyde d'argent fraîchement préparé à une solution saturée d'acide sulfamique. Par cristallisation de la solution obtenue, après avoir filtré l'excès d'oxyde d'argent, on obtient des cristaux dont l'analyse correspond au sulfamate d'argent anhydre. Le sel d'argent est le sulfamate simple le mieux cristallisé et le moins soluble dans l'eau. Sa solubilité mesurée à 18° C a été trouvée égale à 70,837 g/l. Les cristaux de sulfamate d'argent noircissent peu à peu et ses solutions aqueuses de différentes concentrations ne dissolvent pas l'oxyde d'argent.

Dans tous les cas des sulfamates mentionnés ci-dessous on a étudié la solubilité de l'oxyde d'argent dans leurs solutions de différentes concentrations comprises entre 2 M et 10^{-3} M en sulfamate. Pour arriver à ce but on a laissé un excès d'oxyde d'argent fraichement préparé en contact avec les solutions pendant plusieurs jours et ensuite on a déterminé la quantité d'oxyde d'argent dissous. Les résultats obtenus (à 18° C) figurent dans le tableau suivant.

Concentration de la solution en sulfamate.	Quantité d'oxyde d'argent dissous (g/l).			
	Sulfamate d'ammonium.	Sulfamate de potassium.	Sulfamate de sodium.	Sulfamate de lithium.
2 M	118,33	17,13	16,48	36,33
1 M	42,26	8,96	7,27	14,25
10^{-1} M	9,896	0,15	0,13	0,22
10^{-2} M	1,01	0,03	0,03	0,05
10^{-3} M	0,02	0,01	0,01	0,02

On voit donc que l'oxyde d'argent se dissout en quantités notables dans les solutions concentrées et surtout dans celles d'ammonium et du lithium.

Pour déterminer les formules des composés qui se forment entre l'argent et les sulfamates utilisés on a analysé les produits obtenus par cristallisation de solutions précitées de concentrations 2 M et 1 M ainsi que des solutions qu'on obtient en additionnant un excès d'oxyde d'argent à des solutions saturées des sulfamates.

Les analyses (concernant l'argent, l'ion sulfamate et les métaux alcalins) des produits obtenus correspondent aux formules suivantes :
$NH_2SO_3Ag.NH_2SO_3NH_4$ pour le sulfamate d'ammonium;
$2\,NH_2SO_3Ag.NH_2SO_3K$ pour le sulfamate de potassium;
$NH_2SO_3Ag.2\,NH_2SO_3Na$ pour le sulfamate de sodium;
$2\,NH_2SO_3Ag.NH_2SO_3Li$ pour le sulfamate de lithium.

Tous ces corps sont des cristaux blancs qui noircissent peu à peu.

(1) BERGLUND, *Acta Lund.*, 13, 1876, p. 77.
(2) E. DIVERS et I. HAGA, *J. Chem. Soc. Transl.*, 1896, p. 1643.

(Université d'Athènes, Laboratoire de Chimie Minérale.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Désamination nitreuse avec agrandissement de cycle en série tétrahydropyrannique.* Note (*) de MM. **JEAN COLONGE** et **PIERRE CORBET**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydroxypentanal est condensé avec le nitrométhane; le dérivé nitré obtenu fournit par réduction l'époxy-2.6 hexylamine qui se transforme en époxy-1.6 hexanol-1 et en époxy-2.6 hexanol-1 sous l'action de l'acide nitreux.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que l'hydroxypentanal (I), ou sa forme tautomère l'époxy-1.5 pentanol-1 (II), réagit sur les cétones, en solution aqueuse et en présence d'un catalyseur alcalin. Poursuivant l'étude de la condensation de ce composé avec les molécules à groupement méthylène actif, nous avons constaté une réaction analogue avec les nitroalcanes; c'est ainsi qu'avec le nitrométhane, on obtient l'*époxy*-2.6 *nitro*-1 *hexane* (III).

Réduit par voie catalytique, le composé (III) conduit à l'amine primaire correspondante ou *époxy*-2.6 *hexylamine* (IV) qui subit la désamination nitreuse avec transposition de Demjanow en donnant l'époxy-1.6 hexanol-1 (V) par agrandissement de l'hétérocycle, à côté de l'alcool primaire à cycle non transformé l'*époxy*-2.6 *hexanol*-1 (VI) déjà signalé par plusieurs auteurs.

La constitution de (V), forme tautomère de l'*hydroxy*-6 *hexanal* (VII), est fondée sur les faits suivants :

L'analyse correspond bien à la formule $C_6H_{12}O_2$;

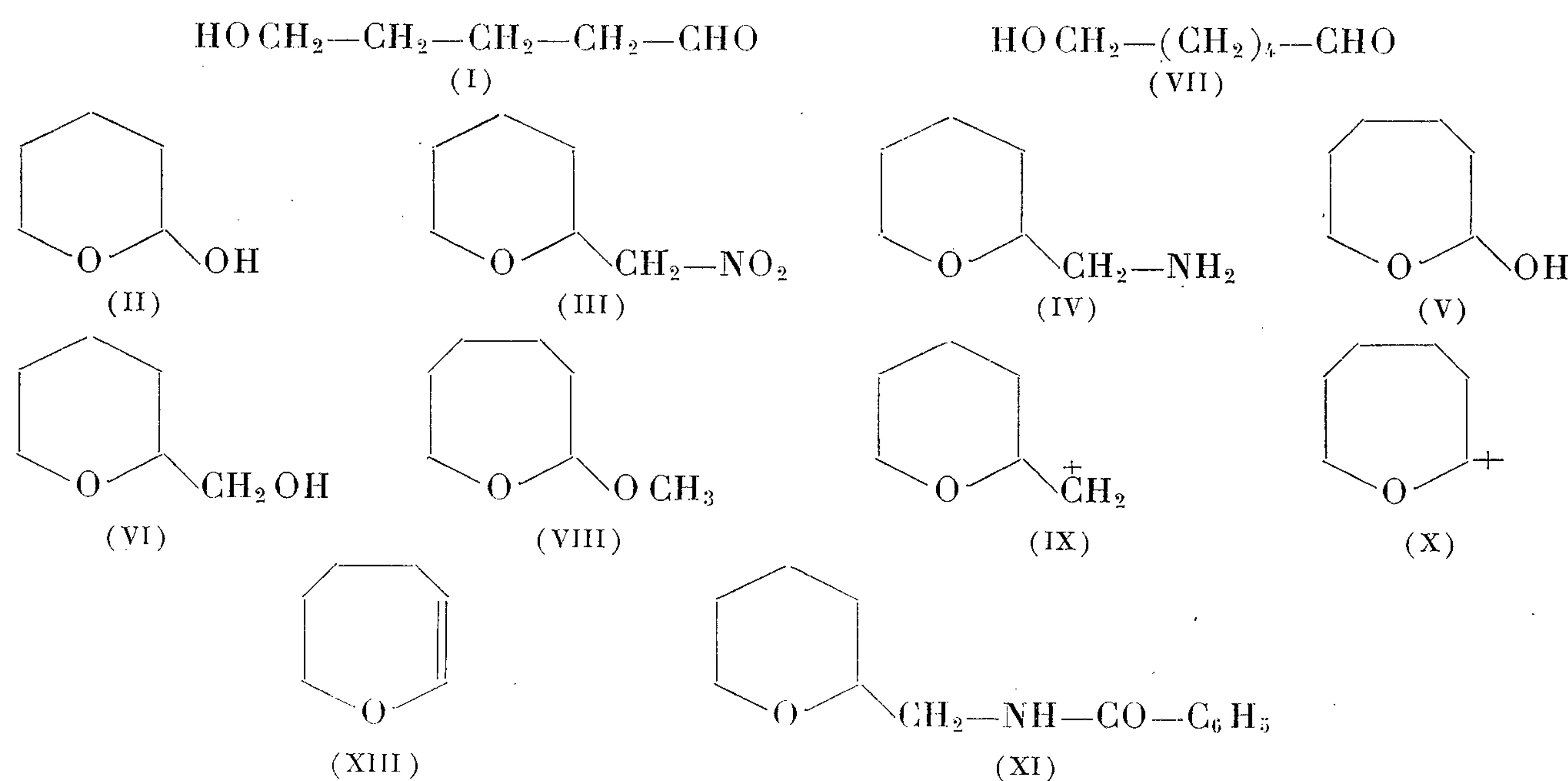
L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney, à température de 20° et sans pression, fournit l'hexanediol-1.6 (F 40-42°);

L'action de l'alcool méthylique, en présence de petites quantités d'acide chlorhydrique, conduit à un acétal, le *méthoxy*-1 *époxy*-1.6 *hexane* (VIII).

Le composé (VI) est identifié par son ester dinitrobenzoïque, F 84°, en accord avec Hall (3).

Ce nouveau cas de transposition de Demjanow peut s'expliquer à l'aide du mécanisme classique faisant appel aux ions carbonium. Sous l'action de l'acide nitreux, il se fait d'abord l'ion carbonium primaire (IX) s'isomérisant partiellement en ion carbonium (X) plus stable et aussi en époxy-1.6 hexène-1 (XIII). En milieu aqueux, les deux ions additionnent un ion OH^- et fournissent les composés (V) et (IV), tandis que (XIII), en milieu acide, s'hydrate en (V).

Les rendements en composés (V) et (VI) sont respectivement de 47 % et de 26 % de la théorie et les proportions de 65 et 35 %. Ces proportions sont sensiblement les mêmes que celles de 63 % de cycloheptanol et de 32 % de cyclohexylméthanol signalées pour la désamination nitreuse de l'aminométhylcyclohexane [2]. L'hétérocycle oxygéné et l'homocycle, tous deux d'ordre 6, se comportent donc ici de façon identique.



Époxy-2.6 *nitro*-1 *hexane* $C_6H_{11}O_3N$ (III). — Rdt 67 %; liquide incolore, $É_{15}$ 113°,5; d_4^{25} 1,132; n_D^{25} 1,4605.

Époxy-2.6 *hexylamine* $C_6H_{13}ON$ (IV). — Hydrogénation de (III); Rdt 88 %; liquide, d'odeur ammoniacale, se carbonatant à l'air; $É_{15}$ 65°; d_4^{25} 0,959; n_D^{25} 1,4545.

N-(*époxy*-2.6 *hexyl*) *benzamide* $C_{13}H_{17}O_2N$ (XI). — Action du chlorure de benzoyle sur (IV). Solide, F 115° (éther de pétrole).

Époxy-1.6 *hexanol*-1 $C_6H_{12}O_2$ (V). — Liquide incolore, $É_{15}$ 115°; d_4^{25} 1,031; n_D^{25} 1,4460.

Méthoxy-1 *époxy*-1.6 *hexane* $C_7H_{14}O_2$ (VIII). — Liquide d'odeur camphrée; Rdt 62 %; $É_{732}$ 135°; n_D^{25} 1,4270.

Époxy-2.6 *hexanol*-1 $C_6H_{12}O_2$ (VI). — Liquide incolore, $É_{15}$ 75°. *Ester dinitrobenzoïque*, F 84°.

Nous continuons cette étude en série tétrahydropyrannique et dans d'autres séries.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) J. Colonge et P. Corbet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 974.
(2) S. Smith et R. Baer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6135.
(3) R. H. Hall, *Chem. Soc.*, 1953, p. 1400.

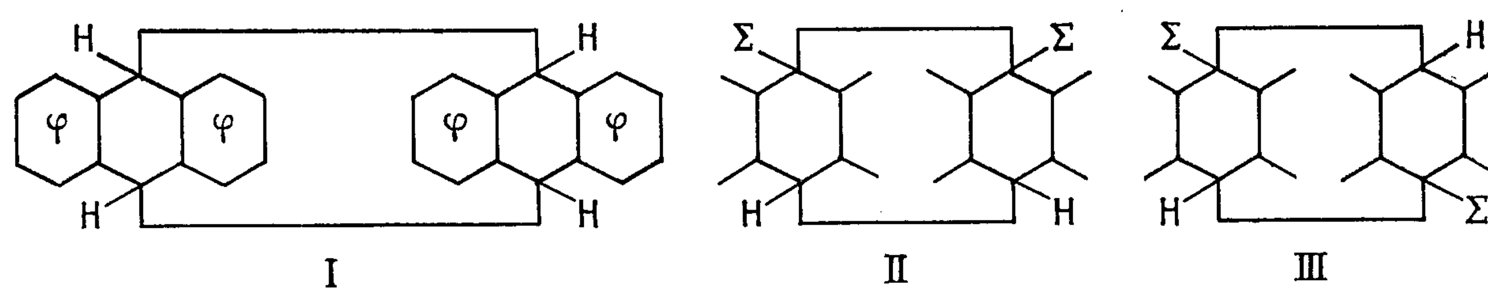
(*Faculté des Sciences, Chimie organique, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des photopolymères anthracéniques mésosubstitués.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Pierre Mauret** et **Robert Lalande**, présentée par M. Marcel Delépine.

La mesure des moments dipolaires permet d'affirmer que les photodimères des bromo-9 et cyano-9 anthracène possèdent une structure trans.

Linebarger (1) a proposé pour le photodimère de l'anthracène la formule (I) qui paraît indiscutable, car elle est en accord avec la saturation des sommets méso mise en évidence, en particulier, par des études de diffraction des rayons X (2), des mesures d'absorption dans l'ultraviolet (3) et la disparition de la fluorescence.

Si l'on considère les dérivés monosubstitués en méso, deux structures peuvent être envisagées, cis (II) et trans (III).



La preuve absolue de la structure peut être donnée par la détermination du moment dipolaire, à condition que le substituant présente une symétrie autour de la liaison qui l'unit au cycle (par exemple Br et CN). Dans ce cas, un composé (II) doit avoir un moment dipolaire important et (III) un moment nul.

Ces mesures sont rendues difficiles par la très faible solubilité des photoproduits. Cependant, nous avons pu les effectuer sur les photodimères des bromo-9 et cyano-9 anthracène en utilisant un appareillage permettant de mesurer de très petites variations de constante diélectrique (4) et un mode opératoire qui sera décrit ultérieurement.

On a déterminé la polarisation totale à 25° C à partir de solutions benzéniques dont les concentrations massiques étaient de l'ordre de quelques millièmes. La polarisation électronique a été calculée à partir de mesures d'indice de réfraction dans le visible (raie D). Dans une première évaluation, on n'a pas tenu compte de la polarisation atomique.

La méthode de calcul classique conduit alors à des moments expérimentaux différents de zéro, mais très éloignés des valeurs correspondant aux formes-cis.

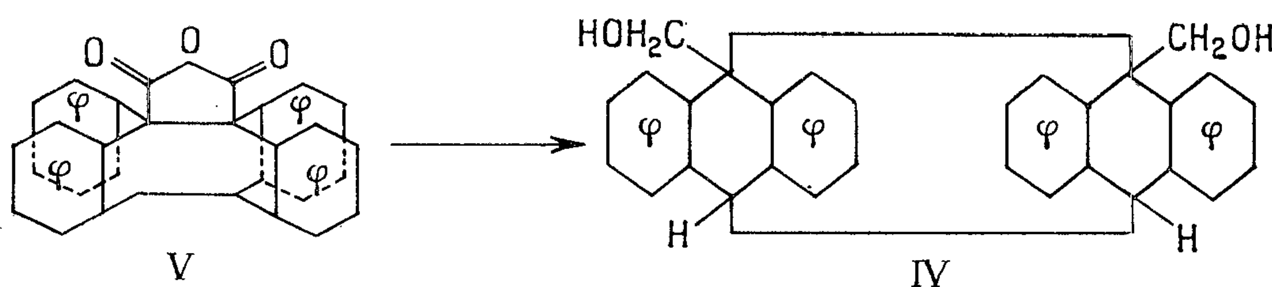
	μ expérimental.	μ théorique forme cis.
Dimère du bromo-9 anthracène	0,36 ± 0,04 D	3,65 D
» cyano-9 »	1,2 ± 0,3 D	6,91 D

D'après la relation μ^2 exp $= x\,\mu^2$ trans $+ (1 - x)\,\mu^2$ cis, ces valeurs correspondraient à un pourcentage de forme trans respectivement égal à 99 et 97 %. En tenant compte de la polarisation atomique — particulièrement importante dans le cas des dérivés dicyanés symétriques ([4]), ([5]) — on aboutirait à des moments expérimentaux encore plus faibles.

On en déduit que ces deux composés sont trans. Ceci vient confirmer les conclusions émises par l'un de nous ([6]) qui proposait la formule (III) pour les photopolymères anthracéniques, en s'appuyant, en particulier, sur les résultats obtenus à partir de dérivés mésodisubstitués.

La structure trans du photodimère du bromo-9 anthracène a été aussi indiquée par Applequist suivant une méthode que nous ignorons, car seule la conclusion a été signalée par Greene, Ocampo et Kaminski ([7]).

Toutefois Greene, Misrock et Wolfe ([8]), par voie chimique, pensent avoir démontré que les photodimères du formyl-9 anthracène, de l'anthroate-9 de méthyle et de l'hydroxyméthyl-9 anthracène ont la structure (II), car les deux premiers donnent, par réduction avec $LiAlH_4$, le photopolymère de l'hydroxyméthyl-9 anthracène (IV); ils identifient ce dernier au produit obtenu par réduction du photomère de l'anhydride anthroïque (V), (V) devant conduire à une structure (II).



Il existerait donc des dimères des deux types. Il semble toutefois qu'on puisse faire, sur les conclusions de Greene et ses collaborateurs, quelques réserves toujours nécessaires dans le cas d'une détermination de structure par voie chimique.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

([1]) C. E. Linebarger, *Amer. Chem. J.*, 14, 1892, p. 599.
([2]) J. Hengstenberg et J. Palacios, *Anales Soc. espan. fis. quim.*, 30, 1932, p. 5.
([3]) C. A. Coulson, L. E. Orgel, W. Taylor et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2961.
([4]) P. Mauret, *Thèse*, Toulouse, 1952; *Annales Fac. Sc. Toulouse*, 1955.
([5]) L. E. Sutton et I. E. Coop, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1269.

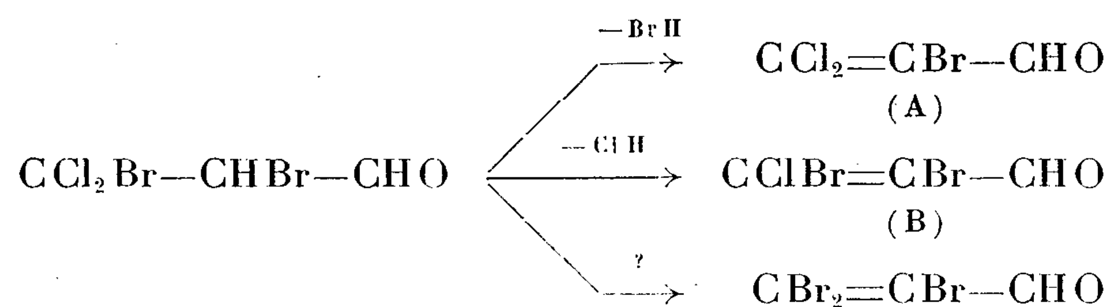
([6]) R. LALANDE, *Thèse*, Bordeaux, 1955.
([7]) F. D. GREENE, S. R. OCAMPO et L. A. KAMINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5957.
([8]) F. D. GREENE, S. L. MISROCK et J. R. WOLFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3852.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

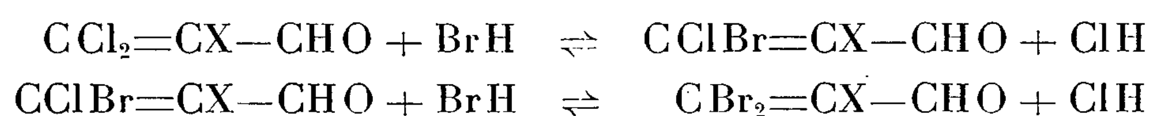
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les halogénoacroléines et leurs dérivés. Méthode de transformation directe d'acroléines β-dichlorées en acroléines β-dibromées et β-chlorobromées.* Note de Mme **MARCELLE LEVAS** et M. **ÉMILE LEVAS**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action à température ordinaire d'une solution concentrée de BrH sur les aldéhydes CCl_2=CX—CHO (X = Cl ou Br) on obtient directement avec de bons rendements les aldéhydes CBr_2=CX—CHO. Il se forme de petites quantités de CClBr=CX—CHO. On propose un mécanisme de réaction.

Nous avons précédemment montré ([1]) que le produit d'addition du brome à la β.β-dichloracroléine se décompose spontanément avec élimination simultanée de HCl et HBr et formation des deux aldéhydes CCl_2=CBr—CHO et CClBr=CBr—CHO ainsi que d'une petite quantité de tribromacroléine :



Nous avons pensé que la formation inattendue de ce dernier aldéhyde résultait peut-être d'une action du HBr formé au cours de la première réaction sur les aldéhydes A et B et nous avons effectivement trouvé que l'*action de* HBr *sur les acroléines du type* CCl_2=CX—CHO (X = Cl *ou* Br) *permet d'obtenir directement les aldéhydes* CClBr=CX—CHO *et* CBr_2=CX—CHO non encore décrite (à l'exception de CClBr=CBr—CHO) selon les réactions globales :

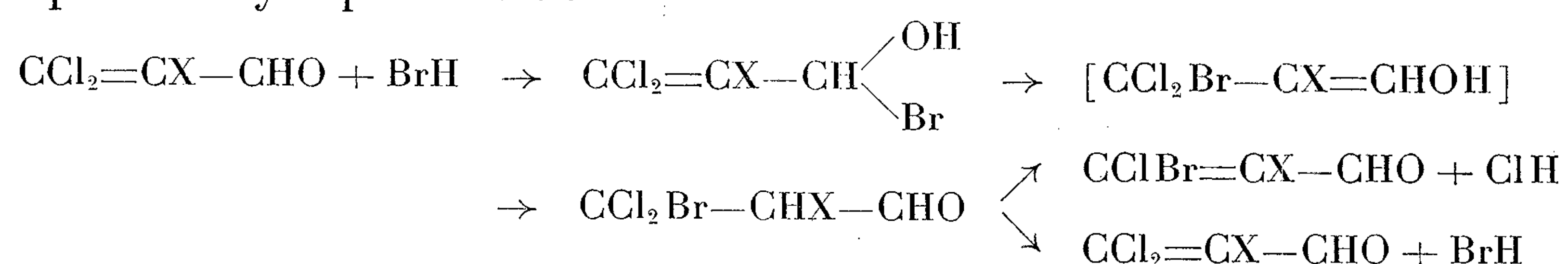


Le mode opératoire est très simple : il suffit d'agiter à température ordinaire les acroléines CCl_2=CCl—CHO et CCl_2=CBr—CHO dont nous avons donné récemment un mode de préparation à partir des éthers vinyliques ([2]), avec un excès d'une solution commerciale de HBr à 66 % (une partie du ClH formé, peu soluble dans ce milieu, s'élimine au cours de cette agitation). La distillation donne d'abord une fraction riche en aldéhyde CClBr=CX—CHO qu'on peut, soit rectifier, soit transformer par un deuxième traitement par

BrH en aldéhyde $CBr_2=CX-CHO$ si l'on désire accroître le rendement en ce dernier. Les rendements en produits purifiés sont après un seul traitement par BrH de $CCl_2=CX-CHO$ de 57 % pour $CBr_2=CBr-CHO$, 14 % pour $CClBr=CCl-CHO$ et 45 % pour $CBr_2=CCl-CHO$; ils s'élèvent à 73 % pour $CBr_2=CCl-CHO$ après deux traitements par BrH.

La transformation est réversible : une ébullition des aldéhydes β-dibromés avec une solution de ClH les transforme en aldéhydes β-dichlorés.

Mécanisme de la réaction. — *A priori*, on pourrait supposer une addition de BrH à la double liaison suivie d'une élimination de ClH. Étant donnée la faible réactivité de la liaison éthylénique de ces composés (par exemple, la trichloracroléine n'additionne pas le brome à température ordinaire et à l'obscurité), nous pensons que ces transformations se font plutôt grâce à une addition sur le carbonyle suivie d'une transposition allylique menant à un tétrahalogénopropionaldéhyde peu stable :



$CClBr=CX-CHO$ est ensuite transformé de la même façon en $CBr_2=CX-CHO$.

Nous tentons actuellement de généraliser cette réaction à d'autres composés chlorovinyliques.

Constitution des aldéhydes obtenus. — La structure de $CBr_2=CBr-CHO$ a pu être facilement confirmée : oxydée par Ag_2O, elle donne l'acide tribromacrylique déjà décrit avec un rendement de 75 %.

Par contre, l'aldéhyde auquel nous attribuons la formule $CBr_2=CCl-CHO$ donne par oxydation (Rdt 81 %) un acide dont le point de fusion (94-95°) ne coïncide pas avec celui (104°) d'un supposé $CBr_2=CCl-COOH$ préparé par action du brome saturé de chlore sur l'acide bromopropiolique [3]. A la formule $C_3HOClBr_2$ ne peut cependant correspondre que deux aldéhydes : $CClBr=CBr-CHO$ (éventuellement deux formes cis et trans) et $CBr_2=CCl-CHO$. Nous avons déjà décrit le premier [1] dont la structure résulte de son mode de préparation à partir de $CCl_2Br-CHBr-CHO$. L'aldéhyde étudié ici n'en est pas un stéréoisomère et possède bien un chlore en α car par ébullition avec une solution de ClH, il se transforme en trichloracroléine $CCl_2=CCl-CHO$ tandis que dans les mêmes conditions $CClBr=CBr-CHO$ donne $CCl_2=CBr-CHO$.

Il est à noter que $CClBr=CBr-CHO$ et $CBr_2=CCl-CHO$ donnent par oxydation des acides de points de fusion très voisins, non abaissés lorsqu'on les mélange (isomorphisme) et dont les sels de S-benzylisothiouronium ont également mêmes points de fusion. Ils se distinguent cependant nettement par les points de fusion de leurs amides et de leurs anilides.

La structure de $CClBr{=}CCl{-}CHO$ découle de celle de $CBr_2{=}CCl{-}CHO$ qu'elle donne par action de BrH. L'acide correspondant $CClBr{=}CCl{-}COOH$ cristallise de sa solution dans l'éther de pétrole en donnant deux sortes de cristaux F 74-75° et 77-78° (observés au microscope à platine chauffante) en accord avec l'un des points de fusion F 75-78° de la littérature (4).

Caractéristiques des produits obtenus. — 1° $CBr_2{=}CBr{-}CHO$ (C_3HOBr_3) solide jaune clair $É_{18}$ 115,5-116°,5; F (acide formique) 63-64°; 2.4-dinitrophénylhydrazone F (alcool) 238-239°; oxime F (alcool dilué) 157,5-158°,5; Br % trouvé 80,75, théorie 81,91; masse moléculaire par oximation : trouvé 293, théorie 293. $CBr_2{=}CBr{-}COOH$ F (heptane) 119-120°; P. M. trouvé 308, théorie 309.

2° $CBr_2{=}CCl{-}CHO$ (C_3HOBr_2Cl) solide jaune clair $É_{17}$ 98-99°; F (éther de pétrole) 35-35°,5; 2.4-dinitrophénylhydrazone F (benzène) 238-239°; oxime F (alcool dilué) 153,5-154°,5; analyse : Cl+Br trouvé : 99,3 % de la théorie; P. M. par oximation : trouvé 252, théorie 248,5. $CBr_2{=}CCl{-}COOH$ F (eau) 94-95°; P. M. trouvé 264, théorie 264,5; sel de S-benzylisothiouronium F (eau) 165-166°,5. Traité par le brome en présence de lumière ultraviolette, cet aldéhyde donne avec un rendement de 81 % le bromure $CBr_2{=}CCl{-}COBr$ $É_{16}$ 98°; d_4^{17} 2,551; n_D^{17} 1,6158; amide F ($CHCl_3$) 124-124°,5; anilide F (alcool dilué) 117-118° (anilide de $CClBr{=}CBr{-}COOH$ F 133,5-135°,5).

3° $CBrCl{=}CCl{-}CHO$ ($C_3HOBrCl_2$) liquide jaune clair $É_{17,5}$ 83-84°; n_D^{18} 1,5768; d_4^{18} 1,966; 2.4-dinitrophénylhydrazone F (benzène) 232-233°; oxime F (alcool dilué) 142-143°; analyse Cl + Br trouvé : 99,2 % de la théorie; P. M. par oximation : trouvé 206, théorie 204. $CBrCl{=}CCl{-}COOH$ F (éther de pétrole) 74-75° et 77-78°; P. M. trouvé 219, théorie 220.

(1) M. et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 651.
(2) M. et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2630.
(3) MABERY et LLOYD, *Amer. Chem. J.*, 6, 1884-1885, p. 157.
(4) MABERY et NICHOLSON, *Amer. Chem. J.*; 6, 1884-1885, p. 165. Ultérieurement, MABERY (*ibid.*, 9, 1887, p. 1) attribua la même formule à un autre acide F 85° sans mentionner la discordance entre les deux données.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de l'éthylstyrylcétone et de la méthyl-3 benzylidèneacétone*. Note de Mme **MARLYSE KRISTENSEN-REH** et M. **PAUL CORDIER**, présentée par M. Marcel Delépine.

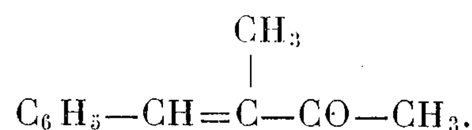
La condensation de l'éthylstyrylcétone avec l'acide phénylpyruvique conduit à la formation d'un composé acide α-alcool γ-cétonique cyclohexanique par addition et cyclisation. La méthyl-3 benzylidèneacétone se condense avec le même acide α-cétonique pour donner naissance par aldolisation à un acide α-alcool γ-cétonique.

Toute une série de travaux effectués antérieurement par nous-mêmes a montré que l'acide phénylpyruvique se condense avec des cétones aromatiques α-éthyléniques par fixation additive de l'acide α-cétonique sur la double liaison de la cétone, cette réaction étant suivie ou non de cyclisation selon la structure de la cétone envisagée; dans le cas de la condensation de l'acide α-cétonique avec la benzylidèneacétone ou l'anisylidèneacétone [1], [2], [3], [4] on obtient en plus de la réaction additive du type Michaël sur la double liaison de la cétone, une réaction d'aldolisation aboutissant à une cyclisation avec formation d'un acide α-alcool γ-cétonique cyclohexanique, alors que dans le cas de la benzylidène acétophénone [5], il y a seulement addition au niveau de la double liaison avec formation d'un acide dicétonique.

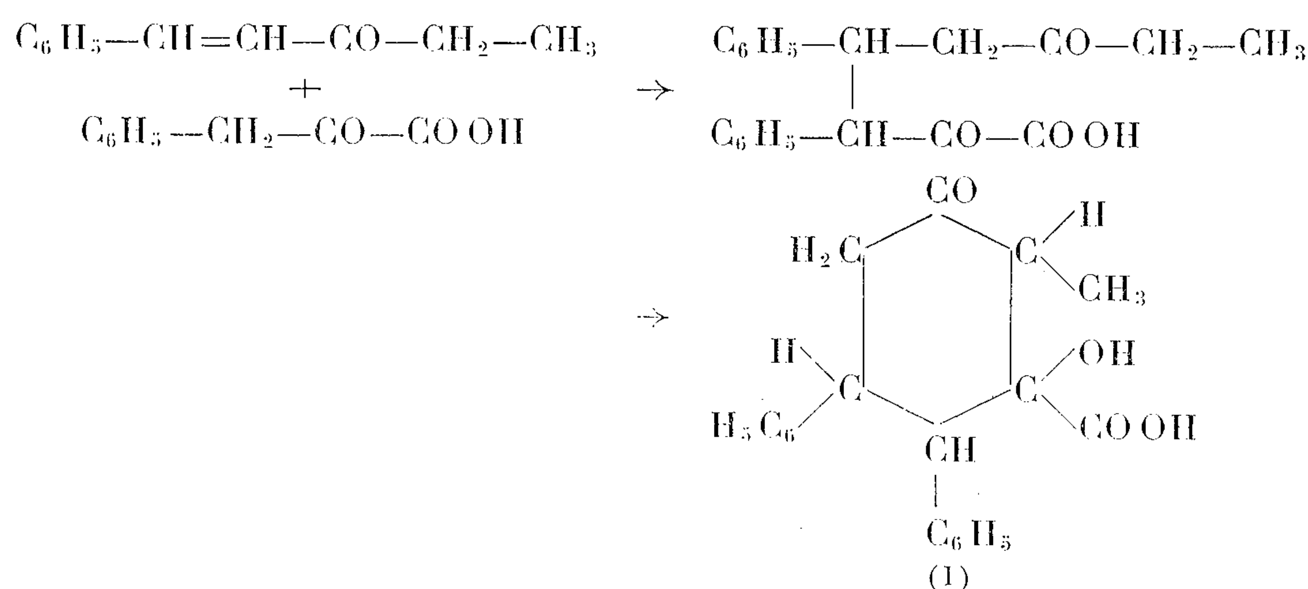
Nous avons alors pensé qu'il serait intéressant d'étudier le comportement du même acide α-cétonique vis-à-vis d'autres cétones α-éthyléniques aromatiques, à savoir : l'éthylstyrylcétone



et la méthyl-3 benzylidèneacétone



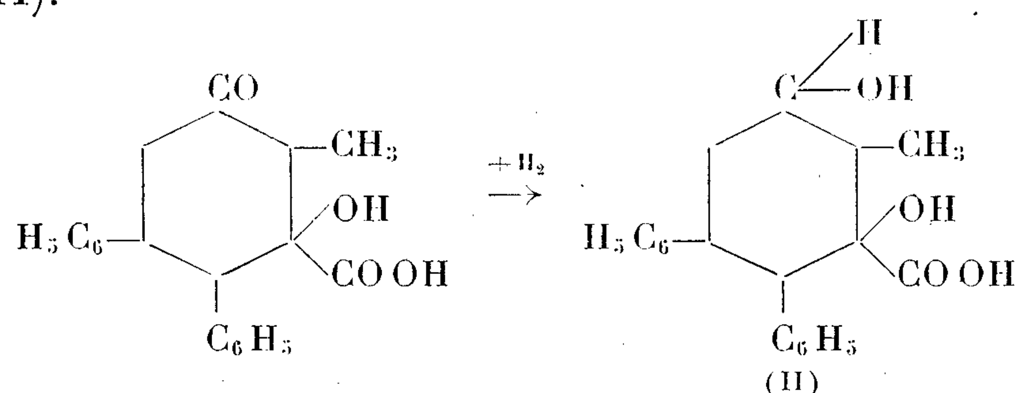
1. La condensation de l'éthylstyrylcétone et de l'acide phénylpyruvique a été effectuée équimoléculairement en milieu hydroalcoolique alcalin (NaOH); après traitement habituel, nous avons isolé un produit acide cristallisé blanc F 235° auquel la détermination acidimétrique du poids moléculaire confère pour structure globale $C_{20}H_{20}O_4$.



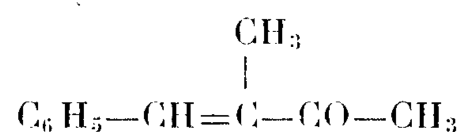
L'étude de cet acide nous a montré qu'en milieu bicarbonaté, il n'y a aucune réduction du permanganate de potassium, donc absence de double liaison dans la molécule; d'autre part, ce composé isolé est très stable en milieu alcalin. L'hydroxylamine ou la semicarbazide ont donné une monooxime de structure globale $C_{20}H_{21}O_4N$, P. M. 340,1 (théoriquement 339)

F 260° ou une monosemicarbazone $C_{21}H_{23}O_4N_3$ P. M. 376 (théoriquement 381) $F_{déc.}$ 270°. Toutes ces propriétés nous obligent à supposer qu'à la réaction additive initiale suit une cyclisation qui aboutit à l'acide méthyl-2 diphényl-1.5.6 cyclohexanol-1 one-3 carboxylique-1 (I) selon le schéma précédent.

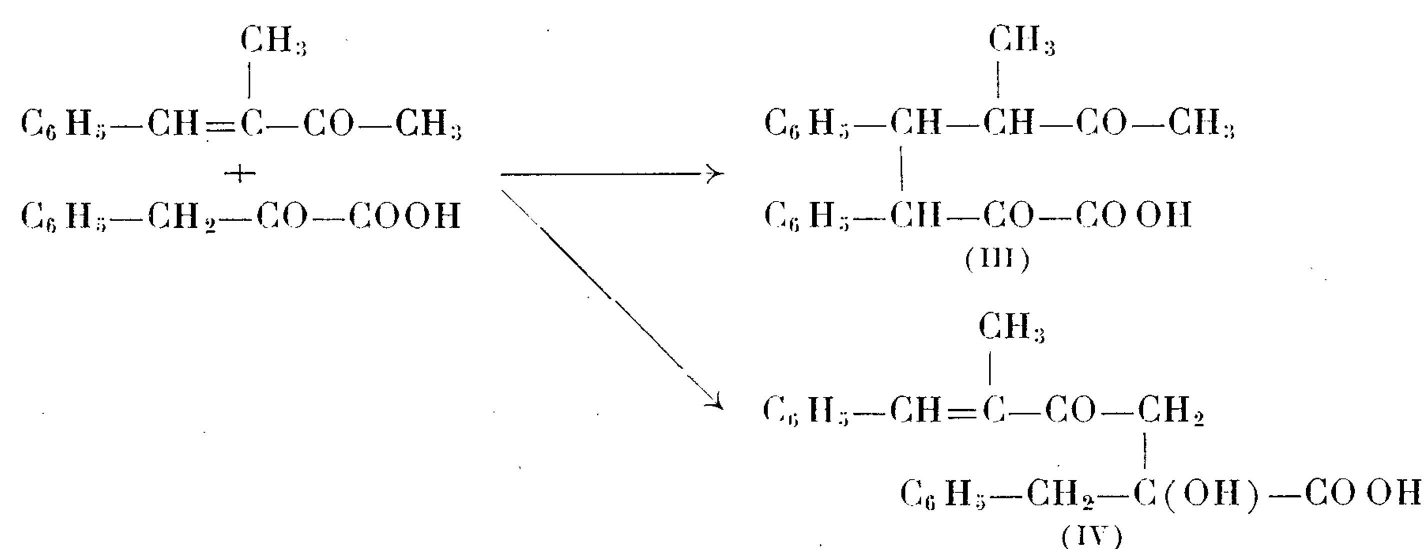
L'hydrogénation catalytique de cet acide (I) au moyen du nickel de Raney confirme encore cette hypothèse : en effet nous n'avons pu fixer qu'une molécule d'hydrogène par molécule d'acide dans des conditions ordinaires de pression et à la température du laboratoire; nous avons obtenu un acide dialcool F 215° dont les propriétés et le poids moléculaire correspondent bien à l'acide méthyl-2 diphényl-5.6 cyclohexanediol-1.3 carboxylique-1 (II).



2. L'étude du comportement de la méthyl-3 benzylidèneacétone



avec l'acide phénylpyruvique effectuée dans des conditions semblables au cas précédent, en milieu hydroalcoolique alcalin, nous a donné des résultats différents. Nous avons obtenu, après traitement approprié, un produit acide incolore F 92°; la détermination acidimétrique du poids moléculaire donne une valeur en accord avec la structure globale $C_{20}H_{20}O_4$, P. M. 325. La réaction peut être schématisée selon les deux processus suivants :



Nous avons constaté que la réaction était réversible, le produit isolé est très instable en milieu alcalin et régénère ses constituants initiaux;

d'autre part il présente un pouvoir réducteur accentué vis-à-vis du permanganate de potassium en milieu bicarbonaté, ce qui laisse prévoir la présence d'une double liaison. Sous l'action de l'hydroxylamine ou de la semicarbazide on obtient une monooxime $C_{20}H_{21}O_4N$, $F_{déc}$ 275° ou une monosemicarbazone $C_{21}H_{23}O_4N_3$ $F_{déc}$ 280°, ce qui nous permet d'attribuer à cet acide la structure (IV).

Il apparaît que dans ce cas particulier, la présence d'un groupement CH_3 sur le carbone non saturé en α du carbonyle de la cétone empêche la fixation de l'acide phénylpyruvique à ce niveau, il y a donc uniquement aldolisation, un hydrogène du groupement méthyle de la cétone venant migrer sur le carbonyle de l'acide α-cétonique, réaction rappelant le comportement de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de cétones aromatiques saturées précédemment étudiées.

(1) P. Cordier et M. Hakim, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 347.
(2) P. Cordier et M. Reh, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 414.
(3) Mme M. Kristensen-Reh, *Thèse Doctorat État Pharmacie*, Strasbourg, 1954.
(4) Mme M. Kristensen-Reh, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1956, p. 882.
(5) Mme M. Kristensen-Reh, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1885.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

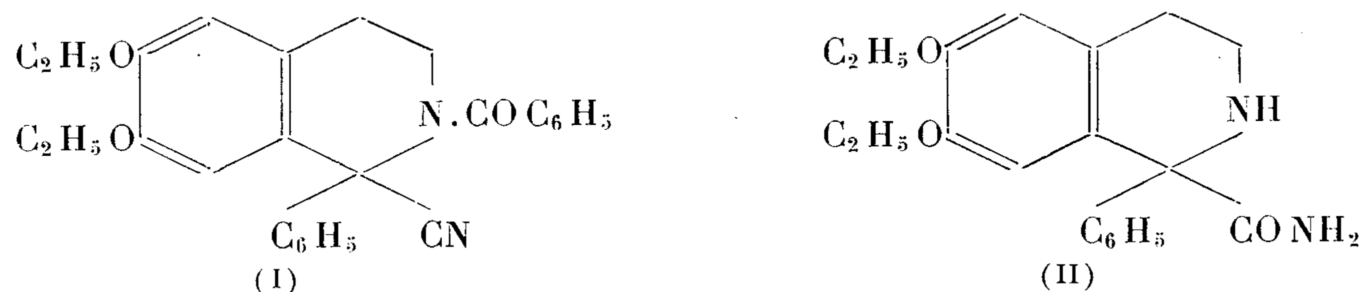
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cyanure de benzoyle sur les dihydro- et tétrahydroisoquinoléines.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

Agissant sur les dihydro-3.4 isoquinoléines, portant en 1 un substituant aromatique, le cyanure de benzoyle conduit à des composés de Reissert substitués. La dégradation alcaline de ces corps a été étudiée. Les tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines sont acylées à l'azote par action du cyanure de benzoyle.

Il a été montré récemment (1) que le cyanure de benzoyle réagit de façon instantanée sur la dihydro-3.4 isoquinoléine pour donner le composé de Reissert correspondant ou cyano-1 benzoyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine.

Nous avons pu obtenir une réaction analogue avec les dihydro-3.4 isoquinoléines portant en 1 un substituant aromatique à condition d'opérer en milieu faiblement acétique. A titre d'exemple nous avons obtenu, de la façon suivante, la phényl-1 cyano-1 benzoyl-2 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (I). On dissout 15 g de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine dans 150 ml de benzène et 2,5 ml d'acide acétique, puis on ajoute 15 g de cyanure de benzoyle. On porte à l'étuve à 37° 15 jours, extrait par l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer un peu de base non

entrée en réaction, puis par la soude diluée pour éliminer le cyanure de benzoyle en excès. Le benzène est distillé au bain-marie sous vide et l'on fait cristalliser le résidu par addition d'un peu d'éther (Rdt 70-75 %).



Hydrolysé 3 h à reflux dans la potasse alcoolique 10 %, le composé de Reissert substitué ainsi obtenu conduit à la phényl-1 amidocarboxy-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (II) (Rdt 70 %). Traitée par le chlorure de benzoyle en pyridine cette dernière régénère (I) par benzoylation de l'azote et déshydratation simultanée du groupement amide.

Si l'hydrolyse est pratiquée dans la potasse amylique 10 % il se produit un dégagement d'ammoniac et l'on aboutit à la phényl-1 carboxy-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine. Cette dernière est réduite quantitativement par $LiAlH_4$ dans l'éther en phényl-1 hydroxyméthyl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine.

Nous avons soumis à l'action du cyanure de benzoyle, dans les mêmes conditions que précédemment, la (diéthoxy-3'4' phényl)-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine. Nous n'avons pu faire cristalliser le composé de Reissert substitué, mais en pratiquant l'hydrolyse alcaline de celui-ci nous avons obtenu sans difficulté la carboxamide correspondante (Rdt global, 45 %).

Toujours dans les mêmes conditions, la (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine ne réagit à peu près pas avec le cyanure de benzoyle. Nous n'avons pu isoler que des quantités infimes d'un produit neutre F 154°. Ceci est à rapprocher du fait (²) que, seule de toutes les dihydroisoquinoléines portant en 1 un substituant aromatique, étudiées par nous, cette base ne fixe pas l'hydroxylamine.

Lorsque le substituant en 1 n'est plus aromatique la réaction des dihydroisoquinoléines avec le cyanure de benzoyle paraît toute différente. Avec la *n*-hexyl-1 ou la (cyclopentyl-méthyl)-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine il se produit une réaction rapide qui aboutit à la formation de matières colorantes violettes, neutres, incristallisables.

Agissant sur les tétrahydroisoquinoléines en présence de soude, le cyanure de benzoyle provoque une simple benzoylation à l'azote. Nous avons, par exemple, obtenu le benzoylé de phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine F 182-183°. Dans les mêmes conditions, à la différence du chlorure de benzoyle (³), le cyanure de benzoyle laisse les dihydroisoquinoléines inaltérées.

Les faits que nous venons de décrire nous paraissent intéressants à un triple point de vue :

1° Ils permettent d'envisager une séparation simple et efficace des dihydro- et tétrahydroisoquinoléines dans un mélange;

2° Ils donnent, pour la première fois à notre connaissance, accès direct à des composés de Reissert substitués qui n'avaient jusqu'à présent été obtenus que par alcoylation des composés de Reissert proprement dits;

3° L'addition du cyanure de benzoyle sur les imines ayant été obtenue par ailleurs ([4]), ceci nous confirme dans l'idée ([2]) que les dihydroisoquinoléines peuvent être considérées comme des cétimines internes.

Phényl-1 *cyano*-1 *benzoyl*-2 *diéthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine* (I). — Cristaux incolores insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et l'alcool, solubles dans le benzène. F 128-129°; $C_{27}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 76,03; H 6,15; N 6,57; trouvé %, C 75,55; H 6,31; N 6,67.

Phényl-1 *amido-carboxy*-1 *diéthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine* (II). — Cristaux incolores F 156° très solubles dans l'alcool et le benzène, peu solubles dans l'éther et l'oxyde de butyle, insolubles dans l'eau, solubles dans ClH dilué. $C_{20}H_{24}O_3N_2$, P. M. 340,4; trouvé (acidimétrie non aqueuse) 338,8; calculé %, C 70,56; H 7,11; N 8,23; trouvé %, C 70,68; H 7,49; N 8,08.

Chlorhydrate. — Cristaux incolores F 163-165°; $C_{20}H_{24}O_3N_2ClH$, calculé %, Cl 9,38; trouvé %, Cl 9,28.

Phényl-1 *carboxy*-1 *diéthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine.* — Cristaux incolores F 255° peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et $CHCl_3$, insolubles dans l'eau, solubles dans ClH dilué, mais facilement relargué par un excès d'acide, solubles dans NaOH. $C_{20}H_{23}O_4N$, P. M. 341,4; trouvé (acidimétrie non aqueuse) 342,8; calculé %, C 70,36; H 6,79; N 4,10; trouvé %, C 69,92; H 6,88; N 4,16.

Phényl-1 *hydroxyméthyl*-1 *diéthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine.* — Cristaux incolores F 152°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid. $C_{20}H_{25}O_3N$, P. M. 327,4; trouvé (acidimétrie non aqueuse) 327; calculé %, C 73,36; H 7,69; N 4,28; trouvé %, C 73,11; H 7,70; N 4,43.

(*Diéthoxy*-3'.4' *phényl*)-1 *amido-carboxy*-1 *diéthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine.* — Cristaux incolores F 117° insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et l'oxyde de butyle, très solubles dans l'alcool. $C_{24}H_{32}O_5N_2$, P. M. 428,5; trouvé (acidimétrie non aqueuse) 428,3.

Chlorhydrate. — Cristaux jaune très pâle, F 186-188°, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. $C_{24}H_{32}O_5N_2ClH$; calculé %, Cl 7,62; trouvé %, Cl 7,41.

([1]) J. THESING et D. WITZEL, *Angew. Chem.*, 86, 1956, p. 425.

([2]) J. GARDENT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1260.

([3]) J. Gardent, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2010.
([4]) A. Dornow et S. Lüpfert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 89, 1956, p. 2718 et 90, 1957, p. 1780.

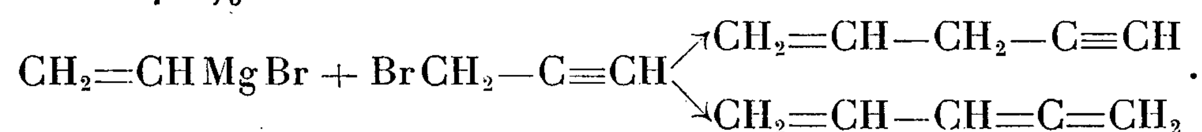
(*Pharmacie, hôpital Boucicaut, Paris*, 15e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur le bromure de propargyle.* Note de Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

Les magnésiens vinyliques se comportent comme les magnésiens saturés, vis-à-vis du bromure de propargyle. Le bromure de propargyle, au sein du tétrahydrofuranne, ne donne avec le magnésium que la réaction de Wurtz, mais on n'a pu déceler que deux des trois carbures que la théorie permettait d'espérer.

I. Allylacétylène et allénique. — Ainsi que l'a montré Gaudemar ([1]), la réaction d'échange entre les bromures α-acétyléniques et les organomagnésiens s'accompagne d'une transposition propargylique prépondérante.

Par action du bromure de propargyle sur le bromure de vinylmagnésium, nous avons obtenu un mélange d'allylacétylène et de vinylallène, avec un rendement global de 40 %



Spectre d'absorption infrarouge :

3 250 cm^{-1}, 2 120 cm^{-1} (groupement acétylénique vrai);

1 930 cm^{-1}, 1 700 cm^{-1} et 845 cm^{-1} (groupement allénique terminal);

1 645 cm^{-1}, 995 cm^{-1}, 910 cm^{-1} (groupement vinyle);

1 620 cm^{-1} (double liaison terminale, conjuguée avec le groupement allénique).

Le dosage d'acétylénique vrai, selon la méthode de Marszak et Koulkes, révèle 36 à 40 % du premier carbure.

1° *Obtention du carbure allénique.*

a. Par élimination du carbure acétylénique vrai au moyen du nitrate d'argent alcoolique.

Le carbure résiduel, rectifié, a pour constantes physiques : É 49°C; d_{19} 0,7174; n_{19} 0,4719; RM_{th} 23,89; RM_{exp} 25,75.

Spectre d'absorption infrarouge :

1 930 cm^{-1}, 1 700 cm^{-1} et 845 cm^{-1} (groupement allénique);

995 cm^{-1}, 910 cm^{-1} (groupement vinyle);

1 620 cm^{-1} (liaison éthylénique terminale conjuguée avec le groupement allénique);

Absence de raies acétyléniques.

b. Par isomérisation du mélange au moyen de la soude en solution alcoolique : É 49°C; n_{19} 1,4722; d_{19} 0,7188; RM_{th} 23,89; RM_{exp} 25,69.

Spectre d'absorption infrarouge :

1 930 cm^{-1}, 1 700 cm^{-1} et 845 cm^{-1} ; 995 cm^{-1}, 910 cm^{-1} et 1 620 cm^{-1}.

Ces constantes sont en accord avec celles signalées par M. Bertrand ([2]).

2° *Obtention du carbure acétylénique.* — Nous l'avons séparé du mélange par action du chlorure cuivreux ammoniacal, puis régénération de ce carbure, en traitant le précipité par une solution aqueuse de cyanure de sodium.

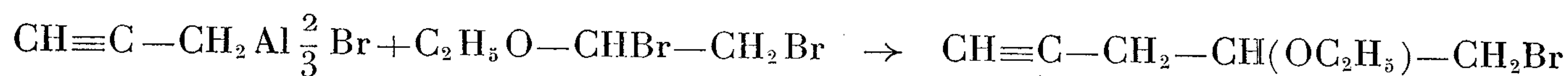
Le produit obtenu a les constantes suivantes : É 42-43° ; n_{19} 1,4194 ; d_{19} 0,732 ; RM_{th} 22,76 ; RM_{exp} 22,80.

Spectre d'absorption infrarouge :

3 250 cm^{-1}, 2 120 cm^{-1} (groupement acétylénique vrai);

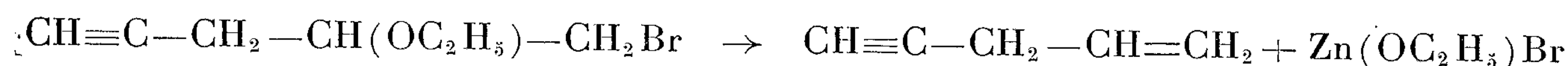
1 640 cm^{-1}, 995 cm^{-1} et 910 cm^{-1} (groupement vinyle).

Les constantes physiques de ce carbure sont en bon accord avec celles indiquées par M. Bertrand ([3]), ainsi qu'avec celles que présente l'allylacétylène préparé par les réactions ci-dessous :



$$CH\equiv C-CH_2Al\frac{2}{3}Br + C_2H_5O-CHBr-CH_2Br \rightarrow CH\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2Br$$

et par action du zinc, en milieu alcoolique :

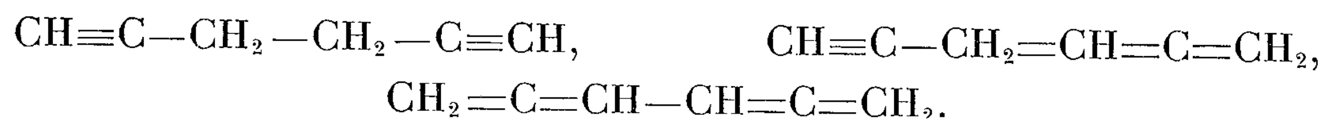


$$CH\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2Br \rightarrow CH\equiv C-CH_2-CH=CH_2 + Zn(OC_2H_5)Br$$

avec un rendement de 50 %.

2. Doublement du bromure de propargyle. — Lorsqu'on fait agir le bromure de propargyle sur le magnésium, au sein du tétrahydrofuranne, il y a consommation d'environ un atome gramme de magnésium pour deux molécules de bromure de propargyle et précipitation de bromure de magnésium ([1]).

Nous avons obtenu avec un rendement de 60 % un mélange (É = 86°—90°C) susceptible de renfermer les trois carbures :



$$CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH, \qquad CH\equiv C-CH_2=CH=C=CH_2,$$
$$CH_2=C=CH-CH=C=CH_2.$$

Dosage d'acétylénique vrai : 160 %.

Spectre d'absorption infrarouge :

3 250 cm^{-1}, 2 120 cm^{-1} (groupement acétylénique vrai);

1 940 cm^{-1}, 1 700 cm^{-1} et 850 cm^{-1} (groupement allénique terminal);

L'essai au fil de cuivre montre l'absence de brome dans les produits préparés.

La séparation des constituants du mélange, par distillation fractionnée s'étant avérée impossible, par suite de l'instabilité des produits alléniques, nous avons eu recours à des méthodes chimiques de séparation.

1° *Séparation au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal (comme dans la première partie du travail).* — Le spectre infrarouge du produit régénéré ne présente aucune raie correspondant à un groupement allénique, ce qui nous

permet de conclure à l'absence totale du carbure $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}C{=}CH_2$, dans le mélange.

Le carbure obtenu s'identifie au bipropargyle dont cette préparation constitue une nouvelle synthèse qui semble le donner à un état de pureté non atteinte jusqu'ici. É 88° C; n_{14} 1,4419; d_{14} 0,805; RM_{th} 25,78; RM_{exp} 25,63.

Spectre d'absorption infrarouge :

3250 cm^{-1}, 2120 cm^{-1} (groupement acétylénique).

Le carbure non acétylénique est récupéré à la fois des eaux mères et du précipité par lavage à l'alcool; ces liqueurs sont rassemblées puis distillées. La fraction de tête qui correspond à l'azéotrope allène-alcool est lavée à l'eau, extraite à l'oxyde de butyle et distillée rapidement sous pression semi-réduite.

Le spectre d'absorption infrarouge (raies 1940 cm^{-1}, 1700 cm^{-1} et 850 cm^{-1}, absence de bandes acétyléniques) nous indique la présence d'un composé allénique, dont nous n'avons pas pu déterminer avec précision les constantes, étant donné l'extrême instabilité du produit, et qui correspond vraisemblablement au biallényle.

2° *Élimination du carbure acétylénique vrai au moyen du nitrate d'argent alcoolique.* — Plusieurs essais nous ont permis de mettre en évidence, le carbure biallénique mais nous n'avons pas réussi non plus à l'isoler à l'état pur tant il se polymérise rapidement.

Nous avons donc montré, d'une part, que le bromure de propargyle agit non seulement sur les magnésiens saturés mais encore sur les magnésiens vinyliques, d'autre part, que la réaction de Wurtz, inexistante dans l'action du bromure de propargyle sur le magnésium au sein de l'éther, devient exclusive au sein du tétrahydrofuranne.

Dans le premier cas, la part de transposition propargylique quoique notable, est inférieure à celle observée dans le cas des magnésiens saturés; dans le second cas, il est curieux de constater que les deux carbures symétriques apparaissent seuls, l'hexadiène 1.2 yne-5 qu'on attendait en même temps, n'ayant pu être décelé par des méthodes qui ne sauraient le laisser échapper. Une autre hypothèse est évidemment qu'il se polymérise encore beaucoup plus rapidement que le biallényle, mais la présence d'une bande allénique fine et symétrique dans le spectre du produit brut montre que cette hypothèse ne peut être retenue que si l'on admet une polymérisation extrêmement rapide du carbure dissymétrique.

(1) M. Gaudemar, *Ann. de Chim.*, 13, 1956, p. 161.
(2) M. Bertrand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 824.
(3) M. Bertrand, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 619.

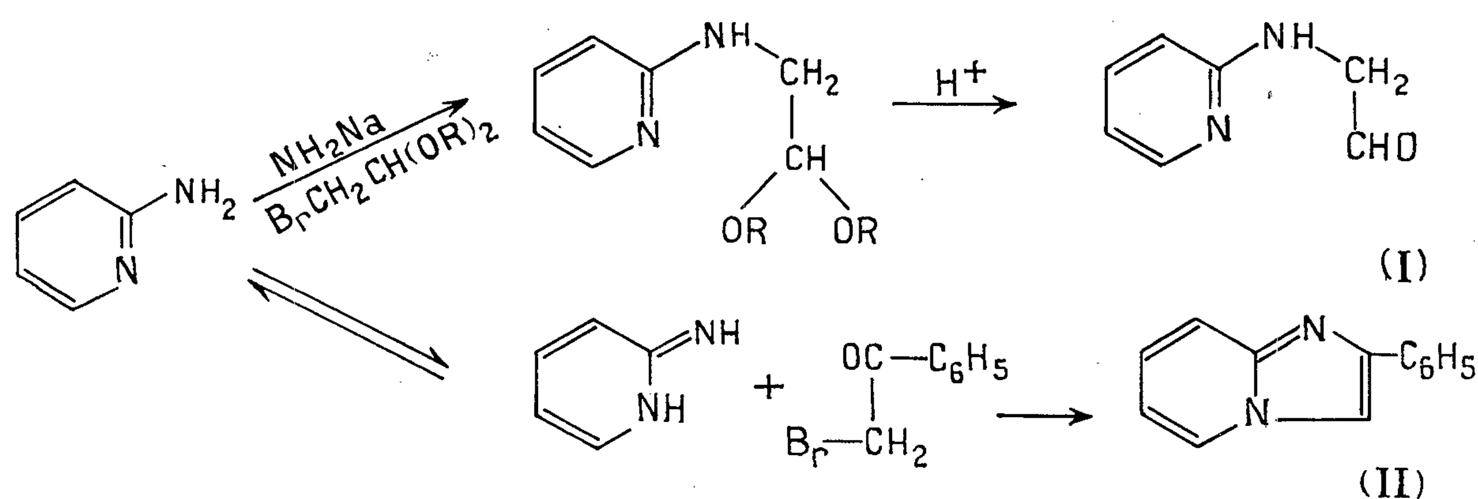
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la phénacylamino-2 pyridine et quelques dérivés.*
Note (*) de MM. **Pierre Reynaud, Jean Mandereau** et **Raymond Delaby** †, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent la synthèse de la phénacylamino-2 pyridine (IV), ses propriétés et sa cyclisation en phényl-3 imidazo-(1, 2-*a*) pyridine (V). La réduction de (IV) conduit à l'alcool correspondant dont le dérivé chloré est cyclisé en phényl-3 dihydro-2,3 imidazo-(1, 2-*a*) pyridine (VIII).

Nous venons de prendre connaissance d'un travail de R. Adams et J. S. Dix, paru en septembre 1958 ([1]) et concernant la condensation de l'amino-2 pyridine avec un acétal de la bromacétophénone. Ceci nous amène à publier les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

La condensation du dérivé sodé de l'amino-2 pyridine avec les acétals halogénés (bromacétal, β-bromopropionacétal) a fait l'objet de deux publications antérieures de notre laboratoire ([2]), où nous avons montré que la substitution se fait sur l'azote extranucléaire et que l'hydrolyse de la fonction acétal libère un groupement carbonyle stable, facilement mis en évidence par la préparation de dérivés cristallisés (oxime, semicarbazone, etc.) (I).

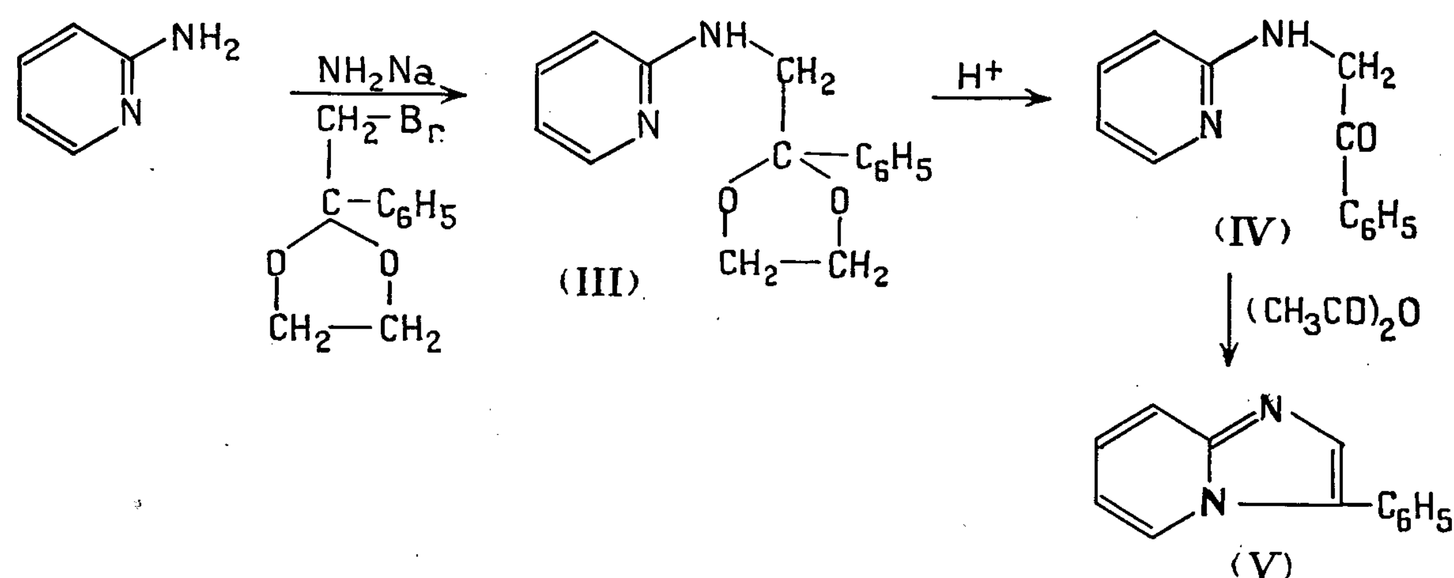
On sait, par contre, depuis longtemps ([3]) qu'en l'absence d'amidure de sodium les α-haloaldéhydes et α-halocétones se condensent sur l'azote du noyau pyridinique, cette condensation étant suivie aussitôt d'une cyclisation en imidazo-(1, 2-*a*) pyridine : ainsi la bromacétophénone réagit avec



l'amino-2 pyridine pour donner la phényl-2 imidazo-(1, 2-*a*) pyridine (II).

La différence de réactivité du carbonyle suivant que la chaîne porteuse de la fonction est fixée sur l'azote nucléaire ou extranucléaire nous a conduit à penser qu'on devait pouvoir isoler la phénacylamino-2 pyridine (IV). En condensant le bromométhyl-2 phényl-2 dioxolane-1,3 avec l'amino-2 pyridine en présence d'amidure de sodium (au sein du xylène et en chauffant pendant 20 h des quantités équimoléculaires), on obtient en effet le (phényl-2 dioxolan-1.3 ylméthyl-2) amino-2 pyridine (III).

$É_{0,2}$ 174-178°, Rdt 8 %. L'hydrolyse de la fonction acétal (chauffage de 75 mn à 80° en présence de deux équivalents d'acide normal) conduit avec un rendement sensiblement quantitatif à la phénacylamino-2 pyridine (IV).



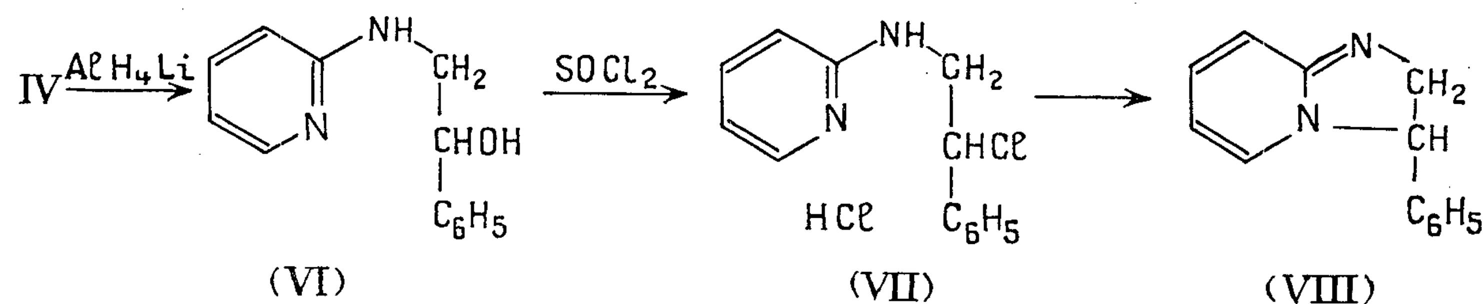
Voici les points de fusion de ces deux composés et de quelques dérivés de la phénacylamino-2 pyridine.

	F (°C).	Solvant.	Trouvé % C.	H.	N.
(III) $C_{15}H_{16}O_2N_2$	111-112	Benzène-éther	70,17	6,60	10,87
(IV) $C_{13}H_{12}ON_2$	117-118	Éther de pétrole	73,47	5,85	13,27
Chlorhydrate $C_{13}H_{13}ON_2Cl$	184-185 (déc.)	Éthanol	62,68	5,44	11,30
Oxime $C_{13}H_{13}ON_3$	154	Propanol	68,85	6,31	18,57
Semicarbazone $C_{14}H_{15}ON_5$	197	Éthanol	62,67	5,77	26,13
Hydantoïne $C_{15}H_{14}O_2N_4$	242	»	63,40	5,22	19,94

La phénacylamino-2 pyridine est stable; le produit peut être indéfiniment conservé et se sublime sous vide sans subir de cyclisation. On parvient cependant à le déshydrater par un chauffage à reflux prolongé (4 h 30 mn) dans un excès d'anhydride acétique, ce qui conduit à la phényl-3 imidazo-(1, 2-*a*) pyridine (V), composé déjà décrit par Gol'dfarb et Kondakova ([4]); ces résultats sont en accord avec ceux de Adams et Dix ([1]).

La réduction du groupement carbonyle par AlH_4Li dans le tétrahydrofuranne donne quantitativement l'alcool correspondant (VI); chlorhydrate F 141° (butanol); $C_{13}H_{15}ON_2Cl$ (trouvé %, C 62,28; H 6,10; N 11,16). Ce chlorhydrate est transformé par $SOCl_2$ en chlorhydrate de phényl-1 N-(pyridyl-2) amino-2 chloréthane (VII); picrate F 166° (éthanol); $C_{19}H_{16}O_7N_5Cl$ (trouvé %, C 49,53; H 3,55; N 15,13). Le dérivé chloré (VII) a été cyclisé en phényl-3 dihydro-2.3 imidazo-(1, 2-*a*) pyridine (VIII) selon un procédé utilisé par O. Bremer ([5]) pour le chlorhydrate du N-(pyridyl-2) amino-2 chloréthane. Ce nouveau composé forme des cristaux jaunes

sublimables, F 84° (benzène-éther), $C_{13}H_{12}N_2$ (trouvé %, C 79,54; H 6,21; N 14,39); picrate F 167°, $C_{19}H_{15}N_5O_7$ (trouvé %, C 53,99; H 3,83; N 16,23).



(VI) (VII) (VIII)

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) R. Adams et J. S. Dix, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 4618.

(2) P. Reynaud, T. Tupin et R. Delaby, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 718 et 721.

(3) A. E. Tchitchibabin, *Ber.*, **58**, 1925, p. 1704; **59**, 1926, p. 2048.

(4) Ya. L. Gol'dfarb et M. S. Kondakova, *Zhur. Priklad. Kim.*, **15**, 1942, p. 151; *C. A.*, **37**, 1943, p. 2380.

(5) O. Bremer, *Liebig's Ann. Chem.*, **521**, 1936, p. 286.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension du Crétacé supérieur en Bigorre.* Note (*) de MM. **Marcel Casteras** et **Bernard Clavier**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans la zone nord-pyrénéenne centrale, à l'Ouest de la Garonne, l'extension de la mer au Cénomanien, au Sud de son avant-fosse, c'est-à-dire au Sud d'une ligne Capvern-Mauzevin-Montgaillard, n'était connue que par les affleurements étroitement localisés en deux secteurs en bordure immédiate de la zone axiale. Il s'agit, d'une part, à la traversée de la Neste, des calcaires du Bois du Bédat, dits marbres de Sarrancolin, datés par *Caprina adversa*, et des schistes de Beyrède qui les surmontent (1), d'autre part des témoins découverts par H. Douvillé sur les deux rives du Gave de Pau, à Boo-Silhen, à Sères-Argelès et à Salles (2). Depuis deux ans déjà une coupe, relevée entre le vallon de Vialette (rive gauche de la vallée de Lesponne) et la montagne du Mouné, nous a orientés vers la découverte d'une bande cénomanienne subcontinue reliant les affleurements de Sarrancolin et ceux de Boo-Silhen, distants de 40 km.

Tous les auteurs avaient rapporté à l'Urgo-Aptien la barre calcaire des Échelles de Pilate, au Nord du vallon de Vialette, et à l'Albo-Aptien les marnes schisteuses susjacentes de la plaine d'Esquiou. Nous appuyant sur les études de laboratoire exécutées par M. Ph. Dufaure, nous reconstituons la coupe de Vialette comme suit.

Sur le Dogger dolomitique érodé reposent, par l'intermédiaire d'une

mince couche argilo-gréseuse, peut-être continentale, les calcaires cénomaniens (95 mm) : calcaires gréseux à la base, puis calcaires cristallins gris-bleu en bancs massifs. Ils ont fourni *Præalveolina cretacea* Reichel, *Orbitolina* (*concava* Leym. ?), *Chrysalidina gradata* d'Orb., de rares *Dicyclina* sp. et formes évoluées de *Cuneolina* sp.

Sur les calcaires à Préalvéolines viennent des calcaires argileux, puis la puissante série argilo-schisteuse de la plaine d'Esquiou (1200 m). Les intercalations gréseuses et microbréchiques, d'abord rares, y deviennent abondantes à l'approche du massif du Mouné, avec des conglomérats à éléments granitiques. Cette série est à peu près azoïque. Cependant M. Dufaure y signale, vers la base, des formes voisines de *Globotruncana lapparenti* Brotzen (*Rosalina linnei* in de Lapp.), de très rares *Gumbelina* sp. et « *Pithonella* » sp. Colom qui traduiraient déjà du Turonien, si bien que, selon lui, le complexe schisteux pourrait même monter au-dessus de cet étage.

Les calcaires des Échelles de Pilate étant reconnus d'âge cénomanien et la série schisteuse de la plaine d'Esquiou rapportée au moins au Cénomano-Turonien, nous avons cherché le prolongement de ces couches de part et d'autre de la coupe de Vialette.

En direction de l'Est la barre calcaire de Vialette passe au Sud de Campan, traverse la vallée de l'Adour au Sud de Sainte-Marie et se retrouve dans la belle barre, continue par les cotes 1309 et 1442, qui surmonte directement le Permo-Trias. Cette barre se place dans le prolongement manifeste de la bande des calcaires de Sarrancolin qui n'apparaît qu'à l'Est du col de Beyrède. D'ailleurs les calcaires de la rive droite de l'Adour ont fourni les mêmes Préalvéolines que les calcaires de Vialette et celles-ci se retrouvent dans les marbres de Sarrancolin. Il s'agit donc, depuis Vialette jusqu'à la vallée de la Neste, d'une seule et même formation calcaire qui est d'âge cénomanien.

Dans les pentes qui, vers les granges de Mails, de Plaâ, de Teix et jusqu'au col de Beyrède, surmontent la barre cénomanienne nous trouvons l'homologue de la série schisteuse de la plaine d'Esquiou. Les caractères lithologiques sont les mêmes : série argilo-schisteuse, à intercalations gréseuses et microconglomératiques, avec, en bordure du chaînon calcaire du Signal de Castillon, une sorte de « Wildflysch », grossières brèches sédimentaires polygéniques, à éléments de calcaires et de dolomies secondaires, ou à éléments granitiques. Ces couches se retrouvent manifestement dans le complexe des schistes de Beyrède.

Revenus à la coupe de Vialette, nous constatons que la barre cénomanienne des Échelles de Pilate se poursuit vers l'Ouest, rectiligne, traverse la vallée de l'Oussouet, où elle contient les mêmes Préalvéolines, et vient se terminer au Sud de Cotdoussan. Au-dessus la série schisteuse de la

plaine d'Esquiou se poursuit en une bande continue, d'une largeur moyenne de 1200 m, jusqu'à la vallée du Gave de Pau qu'elle atteint avec les affleurements de Boo-Silhen, déjà signalés. Les schistes admettent des passées microbréchiques et localement des intercalations abondantes de brèches sédimentaires, soit polygéniques, soit à éléments granitiques prédominants [Ouest du Pic de Castelmouly, ravin de la Gaillette, Sud du Pic de Labassère, vallée de l'Oussouet, colline 946, vallée de Germs, cote 1022 au-dessus de la route de Gazost, cote 952 au Nord-Est d'Ourdon, sans omettre les brèches de Boo-Silhen, de Salles et de Sère-Argelès, étudiées par J. de Lapparent ([3])]. Cette bande de Crétacé supérieur est limitée au Nord par l'alignement des chaînons jurassiques du Mouné, du Pic de Labassère et du Pic de la Clique, qui la séparent du domaine plus septentrional des schistes ardoisiers de Labassère, de Juncalas et de Lugagnan. Sans argument paléontologique nouveau, nous considérons toujours ceux-ci comme albo-aptiens.

Une bande continue de Crétacé supérieur longe le bord de la zone axiale depuis la Neste jusqu'au Gave de Pau. Elle comporte des calcaires cénomaniens et une série schisteuse peut-être en partie plus récente. Plus à l'Est le Cénomanien a déjà été reconnu dans une situation tectonique similaire depuis la vallée du Ger jusqu'à celle du Salat ([4]). C'est donc sur un front de 110 km, entre le Salat et le Gave de Pau, que des dépôts témoignent de l'extension de la mer cénomanienne jusqu'en bordure de la zone axiale.

Au Nord de cette étroite bande bordant la zone axiale et jusqu'à la limite du domaine de l'avant-fosse cénomanienne, le bassin d'Arbas était le plus occidental des témoins cénomaniens connus, conservés à la surface de la zone nord-pyrénéenne. Nous signalerons donc que l'un de nous (M. C.) et son élève Mlle Decamps ont trouvé en 1955, dans le massif du Bois de Laubague qui sépare la vallée de Générest de celle de Nistos, un assez vaste témoin de couches cénomaniennes. Schistes à Fucoïdes, marnes schisteuses et microbrèches calcaires à Préalvéolines y forment un repli synclinal qui s'allonge sur 2 km, depuis la crête au Sud du Cap de Montardon jusqu'à la vallée de Générest, nettement discordant sur les accidents de son substratum antécénomanien. Nous pensons aussi, et les levés récents de M. J. Barrier semblent le confirmer, que le Flysch à intercalations microbréchiques qui affleure entre une ligne Nestier-Monsérié-Mazouau et le coude de la Neste en face de Labarthe n'est pas albo-aptien, mais cénomanien. Il n'y a toutefois été trouvé aucune faune.

Nous attribuons de même à un lambeau de la couverture cénomanienne démantelée les brèches, les unes quartzeuses, les autres à éléments de schistes paléozoïques, éparses à la surface des schistes aptiens, au sommet de la butte du Signal de Miramont (cote 647) au Nord-Est de Julos. Enfin la question se pose de savoir si l'on ne doit aussi attribuer au Cénomanien les

brèches polygéniques très développées à l'Est de Bagnères-de-Bigorre, entre Castillon, Fréchendets et Asque, entre Gerde et Banios. En l'absence de tout argument paléontologique nous ne prendrons pas parti, le problème se compliquant du fait de la succession dans ce secteur de phases orogéniques multiples qui peuvent toutes être génératrices de telles brèches sédimentaires.

(*) Séance du 1er décembre 1958.
(1) M. CASTERAS, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, **48**, nº **231**, 1950, p. 215.
(2) H. DOUVILLÉ, *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 662.
(3) J. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, **19**, 1919, p. 62.
(4) E. RAGUIN, M. CASTERAS et J.-B. FONTAN, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 106.

GÉOLOGIE. — *Précisions stratigraphiques sur le Jurassique supérieur de l'île Crémieu (Jura méridional tabulaire).* Note de M. **RAYMOND ENAY**, présentée pas M. Pierre Pruvost.

Depuis le travail fondamental de A. de Riaz (1), la stratigraphie du Jurassique supérieur de l'île Crémieu n'a subi que de légères retouches par F. Roman et H. Blondet (2). Les récoltes que j'ai effectuées depuis 1953 (3) permettent de préciser nos connaissances sur cette région.

1. ARGOVIEN (zone à *Gregoryceras transversarium* des géologues français). — Cet étage comprend les trois termes classiques du Jura d'Argovie :

a. Couches de Birmensdorf [= *C. de Trept* (1)]. — La partie inférieure, riche en spongiaires, a livré la majorité de la faune étudiée par de Riaz (4) et révisée par J. Siemiradzki (5), puis W. J. Arkell (6). J'ai reconnu en outre : *Cardioceras cordatiforme* Buck.; *C. expositum* Buck., *C. bodeni* Maire, *C. schellwieni* Bod., *Euaspidoceras catena* Sow., *E. heesumense* Ark., *E. paucituberculatum* Ark. Ces formes caractérisent la sous-zone à *Vertebriceras vertebrale.* Les calcaires gris clair, à pâte fine qui terminent la série renferment les derniers *Gregoryceras* et de nombreux *Discosphinctes*; c'est aussi le niveau principal de *Ochet. canaliculatum* V. Buch et *O. hispidum* Op.

b. Couches d'Effingen (= marnes et marno-calcaires hydrauliques). — Série monotome, de 50-60 m de puissance, très pauvre en fossiles : *Ochet. canaliculatum* V. Buch, *Aulacothyris impressa* Qu. La position zonale de ce niveau correspondant aux « Impressa mergel » du Jura souabe, est à préciser.

c. Couches de Geissberg (2) (non de Riaz). — Calcaires marneux avec lentilles grumeleuses à spongiaires, déjà signalées à Bouvesse par A. Riche (7). La faune rappelle celle des couches de Birmensdorf : *Ochetoceras canaliculatum* V. Buch et *hispidum* Op., *Euaspidoceras œgir* Op., *E. paucituberculatum* Ark., *Amœboceras alternans* V. Buch, *Divisosphinctes*

bifurcatus Qu. très abondant. Ces assises placées à la base du Rauracien par F. Roman et H. Blondet ([2]), puis W. J. Arkell ([8]), représentent la sous-zone à *Amœboceras alternans* de Salfeld.

2. RAURACIEN. — Cet étage a fourni des faunes nouvelles intéressantes.

a. Rauracien inférieur (= zone à *Epipeltoceras bimammatum*). — Marnes et calcaires gris, à pyrite, bien stratifiés et biohermes à spongiaires.

— Sous-zone à *Euaspidoceras hypselum* [= *calcaires de Montchalin* ([2]) = *calcaire gris fumée à* P. bimammatum ([1])]. A ce niveau j'ai recueilli : *Discosphinctes cautisrufæ* Ark., *Ringsteadia* sp., *Pomerania robusta* Dohm, *Epipeltoceras berrense* Fav., *E. uhligi* Opp. et formes affines de Dorn, *Euaspidoceras hypselum* Op., *E. costatum* Dorn, *Ochetoceras*, *Taramelliceras*, *Glochiceras* nombreux. Cette faune est celle décrite de cette zone en Franconie par P. Dorn. Dans le Jura souabe, les couches de Lochengrundle (Obersten α) présentent des faciès et une faune très voisins. Avec ce renouvellement faunique je fais débuter le Rauracien.

— Sous-zone à *Epipeltoceras bimammatum* (*couches à ciments supérieures de Bouvesse*). La faune est moins abondante et moins bien conservée que dans le niveau précédent : *Ochetoceras marantianum* d'Orb., *O. semifalcatum* Op., *Taramelliceras costatum* Qu., *Strebliticeras tegulatum* Qu., *Pomerania latecosta* Dohm. Je place à la partie supérieure les calcaires à *P. polygiratus* Rein. considérés par de Riaz ([1]) comme le faciès pélagique de l'Astartien; ils renferment *O. marantianum* d'Orb.

b. Rauracien supérieur (= zone à *Idoceras planula* de Souabe-Franconie) :

— *Calcaires à myes* (= *couches de Sablonnières*). — La faune de myacée avait conduit de Riaz à placer ces assises au niveau de Geissberg ([1]). La faune que j'ai recueillie ne laisse aucun doute sur le niveau exact de cette formation; *Idoceras planula* Qu., *Microbiplices microbiplex* Qu., *Glochiceras modestiforme* Op. sont en effet des formes du Malm Ober β du Sud-Ouest de l'Allemagne.

— *Calcaires à* Pinna obliquata *Desh.* — Calcaires et marnes bien lités avec niveaux à débris plus riches en fossiles : *Idoceras* cf. *rœmeri* May., *I. schrœderi* Weg. et *Orthosphinctes colubrinus* Rein., forme de la limite β/γ des auteurs allemands.

3. SÉQUANIEN INFÉRIEUR [= *calcaire blanc cristallin à* Zeilleria humeralis ([1])]. — Les premiers faciès coralliens de la région apparaissent, avec localement la « pisolithe », repère classique de la base du Séquanien dans le Jura bugeysien ([9]). Au contact des calcaires à *Pinna* j'ai recueilli *Orthosphinctes* aff. *wemodingensis* Weg. de la zone à *Sutneria platynota.*

4. SÉQUANIEN SUPÉRIEUR-KIMMÉRIDGIEN INFÉRIEUR. — Dans la région du Marteray, calcaires marneux mal stratifiés, clairs, à ammonites.

Les premiers mètres, gris à taches bleutées fournissent presque exclusivement des ataxiocératidés : *Ataxioceras inconditum* Font., *A. lothari* Op.

(Weg.), *Metahaploceras strombecki* Op., et représentent la zone à *Ataxioceras lothari* ou Séquanien supérieur.

Au-dessus calcaires jaunes, à taches rosées renfermant la faune de la zone à *Streblites tenuilobatus* : *A. inconditum* Font., *A. effrenatum* Font., *Streblites tenuilobatus* Op., *S. frotho* Op., *Rasenia stephanoides* Op., *R. striolaris* Rein., *Involuticeras* sp., *Perisphinctes divisum* Qu. Les derniers bancs livrent seulement *Progeronia lictor* Font. (Lor.).

Ailleurs, dolomie jaune, à taches rousses ou noires, localement sableuse, avec géodes de calcite crêtée, fossilifère, identique à celle décrite du Bugey par M. Pelletier [(10), p. 351].

5. Kimméridgien supérieur. — Le type est encore au Marteray :

a. Calcaire à Sutneria cyclodorsata *Mœsch*, en lentilles, avec traces de remaniement et spongiaires. La faune comprend : *S. cyclodorsata* Mœsch, *Aulacostephanus* sp. nov., *Aspidoceras microplum* Op.

b. Calcaire à Aspidoceras [= *calcaires marneux à* P. polyplocus *in* de Riaz (1)]. — Le contact avec les assises sous-jacentes : calcaire à *P. lictor* ou dolomie sableuse, se fait suivant une surface ondulée avec fossiles remaniés et glauconie. La faune est celle de Crussol, du Languedoc et du Sud-Ouest de l'Allemagne avec nombreux *Aspidoceras* et périsphinctidés du genre *Progeronia* associés à *Aulacostephanus* sp. nov.

c. Calcaires moellons à Limes et Terebratula farcinata (1). — Les spongiaires réapparaissent, soit isolément dans des calcaires stratifiés en gros bancs, soit sous formes de biohermes au sein de marnes grises grumeleuses, soit en calcaires massifs comparables au « Massenkalk » du Malm δ et ε de Souabe-Franconie. Les ammonites sont rares : *Aulacost.* sp. nov., *A. eudoxus* d'Orb., *Progeronia ernesti* Lor., *Taramelliceras klettgovianum* Wurt.

d. Calcaires à silex. — Ce niveau connu depuis Falsan, apparaît sporadiquement, semble-t-il, au-dessus des calcaires moellons. La faune est peu riche : *Rhynchonella astieriana* d'Orb., *Glochiceras* cf. *vermicularis* Qu., *Subplanites* cf. *vicinus* Schneid. de la limite ε/ζ.

Dans la région de Creys le Kimméridgien supérieur est représenté par des faciès variés dont les relations réciproques et avec la série du Marteray restent à préciser.

6. Portlandien et Purbeckien. — A Creys, les calcaires lithographiques supportent un calcaire gris marbré de bleu, comparable à celui dans lequel M. Pelletier (10) a trouvé au Chaillay des *Gravesia*. Contrairement aux affirmations de A. de Riaz [(1), p. 392)], quelques mètres de calcaires à cailloux noirs et de marnes vertes représentent le Purbeckien, près de Brangues.

Outre quelques modifications de la succession admise par A. de Riaz, les faunes nouvelles récoltées permettent de préciser la position de chaque formation dans l'échelle des zones d'ammonites actuellement admise.

Cette série, la plus complète connue dans le Jura méridional, peut servir de base pour une étude régionale plus étendue.

La faune et la lithologie fournissent des termes de comparaison avec Crussol et surtout avec le Sud-Ouest de l'Allemagne. Les analogies dans la sédimentation suggèrent des situations analogues dans la paléogéographie du Jurassique supérieur.

(1) A. DE RIAZ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 23, 1895, p. 366.
(2) F. ROMAN et H. BLONDET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 25, 1925, p. 375.
(3) R. ENAY, *Dipl. Ét. Sup.*, Inédit, Lyon, 1954.
(4) A. DE RIAZ, Paris, 1898.
(5) J. SIEMIRADZKI, *Paléontogr.*, 45, 1899, p. 341.
(6) W. J. ARKELL, *Geol. Mag.*, 83, 1946, p. 129.
(7) A. RICHE, *Bull. Car. Geol.*, 69, n° 10, 1899.
(8) W. J. ARKELL, *Paléont. Soc.*, 89-90, 1935-1936.
(9) M. PELLETIER, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 16, 1953, p. 349.
(10) M. PELLETIER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1540.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Analogie entre les grès et arkoses de la Brenne (Indre) et ceux de Cosne (Allier).* Note de M. **MARC DESCHAMPS**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La formation gréso-arkosique et sableuse de la Brenne (Indre) est identique au complexe arkosique de Cosne-d'Allier (Allier). Ils ont la même origine et représentent des faciès de sédimentation continentale tertiaire de l'Eocène supérieur ou de l'Oligocène inférieur.

Entre la Claise et la Creuse s'étend un plateau qui est formé par un développement important de terrains sidérolithiques. Cette région sauvage, appelée Sologne berrichonne, a un cachet particulier qu'il serait intéressant de rapprocher des paysages du Bourbonnais et du Berry (M^{IIIb} des feuilles géologiques de Moulins et Montluçon, à Villefranche-d'Allier et Commentry). Des mamelons de formes irrégulièrement coniques et alignés, observés à Saint-Michel-en-Brenne se retrouvent à Tortezais près de Cosne-d'Allier. L'origine et l'âge des grès de Brenne ont été longtemps discutés, tout comme ceux de Cosne (Allier). P. Jodot, Denizot et Paul Lemoine considèrent que ces sédiments proviennent du démantèlement du Massif Central et se sont resédimentés dans une cuvette de piedmont.

Jodot les a trouvés, reposant sur un calcaire lacustre à *Hydrobia pyramidalis* du Bartonien inférieur. Sur leur bord, ils sont surmontés par le calcaire de Touraine et du Poitou (calcaire de Pleumartin, d'âge sannoisien). On voit des récurrences de ce faciès gréseux au sein même du

calcaire. G. Lecointre signale que les grès de Brenne se seraient déposés dans des espaces ravinés en contre-bas des poudingues. Il y a tout lieu maintenant de tenir pour identiques les formations détritiques du flanc Sud-Ouest du Massif Central. Elles ont fait l'objet d'une étude de H. Schœller. Au Nord-Ouest de ce même massif, de Grossouvre a fait une esquisse de l'origine des terrains sidérolithiques et établit des analogies avec des dépôts triasiques (sidérolithiques des environs de Mehun dans le Cher et de Buxière-d'Aillac dans l'Indre). Entre Preuilly et Broussais, on voit le repos des calcaires lacustres de Touraine sur des sables composés de galets de quartz, de sables ferrugineux graveleux, kaoliniques, verdâtres, de kaolin, de lits peu épais d'argiles violettes, rouille et jaune limoniteux; c'est au-dessus de ces formations sableuses qu'apparaissent les grès et les arkoses de Brenne durcis par les apports de silice secondaire sous forme de calcédonite, quartzine ou opale. Les accidents siliceux qui accompagnent la sidérolithisation dans le Bourbonnais se retrouvent par endroits dans les grès de Brenne. Cependant, il faut noter que la calcédoine, si importante dans les grès rutilants et les arkoses de Cosne (Allier), est moins développée dans la Brenne; par contre, les faciès argilolites et opalites y sont davantage représentés.

On peut distinguer :

a. Les grès à ciment d'opale, opalites et argilolites de Preuilly et de Lureuil;

b. Les arkoses à pâte quartzito-séricitique de Rosnay-en-Brenne;

c. Les grès feldspathiques à ciment kaolinique de Migné;

d. Les grès rubéfiés à nodules de fer de Boussay.

1. *Les grès à ciment d'opale de Preuilly.* — Le ciment siliceux est abondant et comporte des variétés détritiques de minéraux à grains arrondis ou anguleux ou même authigènes formant ainsi plusieurs générations successives. Le ciment d'opale est en liséré autour des éléments clastiques ou en structure mamelonnée, laissant des vacuoles entre les grains. Les espaces intergranulaires sont occupés par de l'opale homogène, incolore ou gris verdâtre.

2. *Les arkoses à pâte quartzito-séricitique de Rosnay-en-Brenne.* — Il s'agit d'une arkose composée de fragments d'orthoses en voie d'albitisation à structure porphyroclastique. Une section d'un microcline maclé selon l'albite est faiblement réfringente et révèle encore des fines lamelles floues formant un angle droit avec les traces de clivages. Les éléments phylliteux enveloppent les gros feldspaths et soulignent leur contour. Les produits de recristallisation de la pâte argileuse donnent naissance à de la séricite issue également de l'altération des feldspaths sodiques (surtout des albites).

L'orthose, blanc nacré et craquelée, libère de la silice à sa périphérie

sous forme d'opale jaune clair, globulaire, hyaline, avec des inclusions de quartz authigènes et perthitiques faiblement réfringentes. L'albite-oligoclase, l'orthose authigène et l'orthose maclée avec des filonnets d'albite, le mélange micropegmatitique de quartz et d'orthose sont d'autres variétés de feldspaths calcosodiques et potassiques. La silice en voie de cristallisation présente le phénomène de la fausse croix noire; autour d'une plage microcalcédonitique, on peut voir des lisérés fibreux orientés de silice recristallisée et de l'opale isotrope. Les quartz sont corrodés et la plupart issus de roches métamorphiques. Des minéraux y sont souvent associés comme le rutile, la tourmaline, le sphène, le zircon. Les phénomènes siliceux consécutifs à la sidérolithisation, se caractérisent par des dépôts cristallins de quartzine, de lutécite, de calcédonite et des phyllites. Des fragments clastiques d'orthoses sont notablement roulés.

3. *Les grès feldspathiques de Migné.* — C'est un grès blanc passant à un microconglomérat avec des galets et des fragments de grès micacés, de micaschistes, de quartzites et de granites. Il diffère de l'arkose précédemment décrite par le faible pourcentage des feldspaths; on y distingue des variétés potassiques et calcosodiques, comme le microcline, l'anorthite, l'albite, l'oligoclase, le labrador. Dans le ciment, il y a de fines esquilles de quartz où coexistent de nombreux minéraux authigènes associés à de l'opale et à de la calcédonite. Elle établit un passage graduel au ciment en cristallisant en fibres perpendiculaires aux contours des grains; les quartz secondaires s'appliquent dans le granule de l'agrégat; celui-ci est formé d'un feldpsath ou d'un autre minéral biaxe; la gaine quartzeuse présente des anomalies optiques qui lui permettent d'être en accord cristallographique avec le noyau.

Les quartzites typiquement métamorphiques et schisteux offrent un allongement marqué par des cristaux emballés dans un feutrage de phyllites.

4. *Les grès rouges de Boussay.* — Ce sont des grès à ciment d'opale et de calcédonite où sont associés des hydrates ferriques. Ils représentent un faciès sursilicifié des grès de Brenne, où l'on distingue différentes variétés de quartz : lisérés de quartzine, des quartz sphérolithiques, des concrétions d'opale englobant le rutile, de l'opale fibreuse ou glomérulaire, de la calcédonite à enroulement, des bandes étroites de quartzine parallèles entre les concrétions d'opale. Des débris organiques se dessinent dans le ciment, issus peut-être de remaniements de l'Éocène inférieur ou du Crétacé : ce sont des coquilles de mollusques et des loges de foraminifères remplies par de l'opale et de la calcédonite. Quelques galets présentent un fort indice d'émoussé. Parmi les minéraux du ciment, il faut citer épidote, zoïsite, rutiles fragmentés, chloritoïdes, chlorites vertes, traînées d'oxydes de titane et surtout d'oxydes de fer.

Conclusion. — Autour du Massif Central la sidérolithisation a atteint de nombreuses formations; elles consistent en dépôts de sables, argiles, grès et arkoses avec intercalation d'argiles proprement sidérolithiques. Parmi les formations affectées, il faut citer les calcaires jurassiques, la craie, les grès de Brenne souvent rubéfiés, le Turonien silicifié de Charnizay.

L'apport continental d'éléments clastiques est important dans ces phénomènes; l'abondance de l'aluminium, du fer,du silicium et du magnésium, doit être due à la démolition d'une ancienne cuirasse latéritique qui a fourni ces éléments à l'état colloïdal. On peut conclure que ces bassins de sédimentation ont été nourris par des matériaux provenant de l'usure de la chaîne hercynienne rajeunie à l'Éocène et dans laquelle dominaient des roches granodioritiques et métamorphiques latéritisées à leur partie supérieure.

(1) G. Lecointre, *Géologie de la Touraine* (*Actualités scientifiques et industrielles*, coll. Hermann).

(2) De Grossouvre, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (3) **16**, 1888, p. 287.

(*Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne.*)

GÉOPHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Distribution du potentiel dans un milieu stratifié.* Note (*) de MM. **Vladimir Baranov** et **Geza Kunetz**, présentée par M. Charles Maurain.

Un problème de potentiel électrique intervenant en géophysique appliquée se ramène à l'étude d'une équation de propagation.

On sait (1), (2) que le champ électrique créé dans un sous-sol de conductivité $\sigma(z)$ par un courant continu I, injecté à travers une prise ponctuelle à la surface, dérive du potentiel U qui est une intégrale de l'équation aux dérivées partielles

$$\sigma\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial U}{\partial r}\right)+r\frac{\partial}{\partial z}\left(\sigma\frac{\partial U}{\partial z}\right)=0 \tag{1}$$

(coordonnées cylindriques, l'axe Oz dirigé vers le bas).

La méthode courante consiste à séparer les variables r et z ce qui conduit à l'expression

$$U=\int_0^\infty F(p,\,z)\,J_0(pr)\,dp, \tag{2}$$

où p est un paramètre positif qui s'introduit au cours de la séparation des variables et $F(p,\,z)$ une intégrale de l'équation différentielle

$$\frac{d}{dz}\left(\sigma\frac{dF}{dz}\right)=p^2\sigma F. \tag{3}$$

Si la conductivité $\sigma(z)$ présente des discontinuités, le raccord peut être établi en assurant la continuité de $F(p, z)$ et de $\sigma(z) F'(p, z)$.

L'intégrale (2) a le défaut d'être trop lentement convergente; d'autre part, le calcul de la fonction F est pénible, si les discontinuités sont trop nombreuses. Cependant, il est possible de procéder autrement. Considérons la fonction $F(p, z)$ comme l'image (de Laplace-Carson) d'une fonction $f(t, z)$ en posant

$$(4) \qquad F(p, z) = p \int_0^\infty e^{-pt} f(t, z)\, dt$$

et en adjoignant les conditions $f(0, z) = f'_t(0, z) = 0$. Il est évident que f est une intégrale de l'équation aux dérivées partielles

$$(5) \qquad \frac{\partial}{\partial z}\left(\sigma \frac{\partial f}{\partial z}\right) = \sigma \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$$

qui n'est autre que l'équation de propagation d'un ébranlement dans un terrain fictif de densité σ et de vitesse $V = 1$. Les conditions initiales et les conditions aux interfaces sont les mêmes que celles que nous avons rencontrées dans la Note antérieure ([3]). Par conséquent, le calcul de la fonction f est identique à celui d'un sismogramme synthétique. Ainsi, nous avons la relation récurrente

$$(6) \qquad (1+k) f(t, z-h) + (1-k) f(t, z+h) = f(t-h, z) + f(t+h, z),$$

avec

$$k = \frac{\sigma - \bar{\sigma}}{\sigma + \bar{\sigma}}.$$

En portant (4) dans (2) on obtient

$$(7) \qquad U = \int_0^\infty f(t, z)\, \frac{t\, dt}{(t^2 + r^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Enfin, on trouve facilement l'expression de la résistivité apparente

$$(8) \qquad \xi(r) = \int_0^\infty f(t, 0)\, \frac{3 r^3 t\, dt}{(t^2 + r^2)^{\frac{5}{2}}}.$$

La convergence de cette intégrale est très rapide.

Les $f(t, 0)$ représentent les émissivités des images électriques (au sens de Lord Kelvin) et l'analogie avec les résultats sismiques tient à l'identité des lois auxquelles elles obéissent à celles de la réflexion en optique géométrique.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) S. Stefanesco et C. et M. Schlumberger, *J. Phys. Rad.*, 4, 1930, p. 132.

(2) R. Maillet, *Geophysics*, 12, 1947, p. 529.

(3) V. Baranov et G. Kunetz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1887.

PALÉONTOLOGIE. — *Remarque sur la signification, au point de vue évolutif, de l'operculisation du territoire central du néopallium.* Note (*) de Mlle **Denise Sigogneau**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude du télencéphale dans le groupe des Élaphoïdes a montré qu'on ne pouvait plus considérer l'extension de l'operculisation du territoire central du néopallium comme signifiant dans tous les cas un progrès évolutif : cette operculisation n'est, en effet, qu'une des manifestations possibles du développement de l'écorce néopalléale, seul fait évolutif constant dans les différentes lignées de Mammifères.

Le désir d'interpréter le moulage endocranien d'un Cervidé fossile, m'a conduite à rechercher les critères témoignant du degré d'évolution cérébrale. Or je me suis bien vite aperçue que le principal critère en ce domaine résidait dans le degré d'operculisation du territoire central, c'est-à-dire dans l'ampleur du recouvrement des gyrus inférieurs de l'écorce par les gyrus supérieurs : l'operculisation progressive est, en effet, généralement considérée comme témoignant exactement de l'accroissement progressif de l'écorce néopalléale, lui-même correspondant incontestablement à un progrès évolutif.

C'est ainsi que, chez les Primates, on peut assister, au long d'une série — purement morphologique évidemment —, et corrélativement à la complication graduelle de l'écorce, à l'extension de l'operculisation (R. Anthony) [1] : tandis, en effet, que chez les Lémuriens, celle-ci se limite au gyrus I et à la branche antérieure du gyrus II, elle s'étend, chez les Anthropomorphes, à la plus grande partie du gyrus II, ne laissant libre que le gyrus reuniens, qui se trouve enfin et à son tour operculisé sur le seul cerveau humain.

Par conséquent, cette succession morphologique — qui ne préjuge évidemment rien de l'évolution phylogénique subie par le cerveau des différentes familles invoquées — témoigne pourtant d'un rapport direct entre la marche de l'operculisation et l'évolution cérébrale.

Mais si l'on aborde un groupe d'Ongulés que Frechkop a désigné sous le terme *Elaphoïdea* — groupant ainsi les familles des Tragulidés, des Cervidés et des Moschidés — les faits apparaissent tout différents et même contradictoires. A l'intérieur de ce groupe, en effet, on assiste, depuis les petits Tragulidés jusqu'au Daim et au Renne, en passant par *Hydropotes*, le Chevreuil, le Cerf de France et les différents Cerfs asiatiques, à un accroissement progressif de l'écorce néopalléale, accroissement se traduisant par une modification graduelle de la forme générale et par la multiplication des sillons. Nous pouvons donc admettre que les derniers termes de cette série représentent un état d'évolution plus avancé que les premiers. Or, cette même série nous montre une désoperculisation

progressive du territoire central : en effet, le gyrus I, totalement recouvert par le gyrus II chez les plus petits Tragulidés, apparaît déjà sous forme d'un étroit triangle médian chez le plus grand Chevrotain, *Hyemoschus aquaticus*, et chez un Cervidé primitif, *Hydropotes inermis*; il devient plus largement visible chez le Muntjac, *Muntiacus muntjac*, sous forme d'une étroite bande antérieure, et se libère ensuite de plus en plus, jamais totalement pourtant chez les Cervidés, qui sont dépassés en cela par certains Bovidés, le Bœuf par exemple.

Par conséquent, chez les Ruminants, le rapport s'inverse entre la marche de l'operculisation et l'évolution cérébrale.

Essayons, en reprenant les faits de plus près, d'interpréter cette opposition entre les Primates d'une part, les Ruminants d'autre part.

Chez les Élaphoïdes, le gyrus I, en même temps qu'il apparaît extérieurement, s'élève, se coude, et se plisse, — au point de présenter, chez le Renne, des sillons transversaux qu'on a parfois homologués [Holl) (2)], [Bolk (3)], aux *sulci breves* de l'insula humaine; autrement dit, dans ce groupe, le gyrus I se libère en même temps et parce qu'il se développe. Chez les Primates, en même temps que l'operculisation gagne, le gyrus II se développe et s'étend vers le bas : autrement dit, ici, le gyrus III operculise le gyrus II en même temps et parce qu'il se développe.

Nous comprenons maintenant que, dans les deux cas, le fait premier consiste bien dans le développement du néopallium : la seule opposition réside dans la localisation préférentielle de ce développement : gyrus I ou territoire central chez les Élaphoïdes, gyrus III ou territoire périphérique chez les Primates; de sorte qu'il se traduit, dans le premier cas, par une désoperculisation progressive, par une operculisation dans le second, celle-ci ne pouvant donc plus être considérée comme la manifestation unique — et encore moins comme synonyme — de l'accroissement du néopallium, c'est-à-dire de l'évolution cérébrale.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) *Bull. Inst. Gén. Psych.*, 1-3, 1919, p. 1-23.

(2) *Arch. für Anat. und Psych.*, *Anat.* Abt., 1900, p. 295-334.

(3) *Handbuch der vergleichenden Anatomie der Wirbeltiere*, Bd 2, Hälfte 1, 1934, p. 174-228.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la flore fossile et l'âge des couches de Taouratine, dans le bassin de Fort-Polignac (Sahara).* Note (*) de MM. **Édouard Boureau** et **Pierre Caillon**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans une récente Note (1), Éd. Boureau, P. Claracq et F. Nougarède ont défini de façon schématique la stratigraphie d'ensemble du bassin

de Fort-Polignac, dans le Sahara central, en décrivant sommairement les Flores fossiles qui se sont succédé aux différents niveaux. Les premiers échantillons récoltés permettaient en effet d'interpréter logiquement les diverses strates en datant la série sédimentaire continue qui caractérise ce bassin.

Dans cette Note, des couches, celles de Taouratine étaient pour la première fois dans le Sahara considérées comme Jurassiques. Elles avaient livré une structure de *Weichselia reticulata* Stokes et Webb, elles étaient subordonnées à celles d'un Crétacé inférieur bien défini et un parallélisme étroit pouvait être établi entre ces couches du bassin de Fort-Polignac et celles de Tataouine, dans le Sud de la Tunisie. Les premiers résultats ainsi obtenus étaient appréciables, mais il était cependant nécessaire d'obtenir leur confirmation par des récoltes complémentaires prélevées en plusieurs points de la série.

Le but de cette deuxième Note est de faire connaître de nouveaux résultats issus de l'étude de très belles empreintes végétales fossiles découvertes par l'un de nous (P. C.) dans une tranchée, à la base même des couches de Taouratine, par 28°07′80″ de latitude Nord et 9°29′ de longitude Est, c'est-à-dire à environ 10 km au Sud-Est de la sonde INA_1 (2).

On trouvera ci-après les principales déterminations obtenues, nous réservant de les compléter plus tard, en donnant les figurations correspondantes :

1. Foliole incomplète de Cycadophyte, de largeur maximum 8 mm, avec 15 nervures parallèles, rappelant les folioles de *Nageiopsis recurvata* Fontaine (*U. S. Geol. Surv.*, 1889, *pl.* 75, *fig.* 2). Un autre échantillon montre par une foliole comparable, un apex arrondi, comme c'est le cas pour le *N. obtusifolia* Fontaine (*loc. cit.*, *pl.* 85, *fig.* 7 et 7*a*).

2. Pennes de *Weichselia reticulata* Stokes et Webb. La nervation réticulée des pinnules pécoptérioides est très nette. Ces empreintes viennent confirmer la présence de l'espèce dans les couches de Taouratine où elle a déjà été signalée sous la forme d'un rachis minéralisé à structure conservée : *Paradoxopteris stromeri* Hirmer.

3. *Lonchopteris* sp. Nous désignons ainsi une empreinte à nervation secondaire réticulée avec de larges mailles peu nombreuses : les pinnules sont courts et fortement coalescents. Il faut rapprocher cette empreinte de divers spécimens mésozoïques de Virginie (U. S. A) décrits par Fontaine en 1883. Elle s'apparente surtout aux pennes terminaux du *Lonchopteris virginiensis* Fontaine qui ont tendance à souder leurs pinnules (*U. S. Geol. Surv.*, 1883, *pl.* 28). Toutefois les pennes sont plus éloignés le long du rachis de l'échantillon saharien.

4. *Pecopteris* sp. 1. Ces empreintes bien conservées portent des pinnules stériles attachées par toute leur base et parfois légèrement dilatées dans leur partie terminale arrondie. La nervure médiane bien marquée à la base s'atténue en s'éloignant du rachis. Les nervures secondaires sont nombreuses et se bifurquent dès leur base. Au voisinage du bord du limbe, elles se recourbent vers l'extrémité de la pinnule. On en compte environ 40 sur toute la périphérie de la pinnule. L'angle formé par les rachis entre eux et avec la nervure médiane des pinnules est d'environ 80°. Cette empreinte rappelle l'*Asterocarpus virginiensis* var. *obtusilobus* (*U. S. Geol. Surv.*, 1883, *pl.* 24, *fig.* 3-5). Une taille plus arrondie de la première pinnule catadrome a été abondamment figurée par Fontaine dans les diverses espèces

du genre *Mertensides* du même gisement de Virginie. Longueur des pinnules : 5 mm; largeur : 3 mm.

5. *Pecopteris* sp. 2. Les pinnules pécoptérioides de cet autre échantillon sont largement espacées et le limbe des pinnules voisines se rejoint le long du rachis, rappelant une autre figuration donnée par Fontaine à propos d'une empreinte considérée par lui comme une variété de l'espèce très polymorphe, *Asterocarpus virginiensis* Fontaine (*U. S. Geol. Surv.*, 1883, *pl.* 24, *fig.* 1, 2). L'échantillon de Fontaine était fertile. Le nôtre était stérile.

6. *Todites Williamsoni* (Brongniart) Seward. Empreinte stérile caractéristique du Jurassique, à rapprocher de l'espèce-type par les contours du limbe et sa nervation qui est celle des *Cladophlebis* sp. (*cf.* SEWARD, *Fossil Plants*, II, 1910).

7. *Laccopteris* sp.

8. *Cladophlebis* sp.

La présence du *Todites Williamsoni* confirme un âge jurassique. Les *Laccopteris* ont eu leur apogée à cette époque pour s'éteindre dans le Crétacé inférieur.

Pour établir une comparaison étroite de la flore de Taouratine, il faut, pour de nombreux échantillons, se reporter à la flore du Mésozoïque ancien de Virginie, aux U. S. A. (Fontaine, 1883) (3), qui, par ses caractères, s'oppose nettement à la flore du Mésozoïque récent du Potomac également décrite par Fontaine (1889) (4). La flore des couches placées au-dessus du Taouratine, comme celle du Potomac est d'âge crétacé.

Dans l'ensemble, la composition floristique en question qui ne s'oppose nullement à l'âge jurassique initialement donné aux couches de Taouratine, au contraire vient le confirmer. Pour cette datation, il faut en outre tenir compte du fait que les plus anciens *Weichselia reticulata* connus proviennent du Jurassique moyen de Tunisie (Éd. Boureau et A. F. de Lapparent, 1951) (5).

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 544.

(2) Résultats scientifiques publiés avec l'autorisation de la Régie autonome des Pétroles (C. R. E. P. S.).

(3) *U. S. Geol. Surv.*, 1883.

(4) *U. S. Geol. Surv.*, 1889.

(5) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 7, 1951, p. 107-109.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les principales étapes du développement des fleurs de* Ribes rubrum *L.* (*Grossulariées*). Note de M. **Louis Genevès**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Les bourgeons floraux de Groseillier subissent une lente différenciation acropète de juin à janvier. Un grand intervalle de temps s'écoule entre la formation des cellules mères staminales et leur méiose. L'édification de ces fleurs n'est que très partiellement conditionnée par des influences thermiques saisonnières.

Comme chez divers végétaux arborescents, les ébauches florales du Groseillier s'initient dès l'été qui précède l'année de la floraison. En juin, le point végétatif de certains bourgeons axillaires s'élargit, s'élève et se couvre de mamelons, dérivés de la prolifération du corpus (juillet). Chacun d'eux devient une ébauche de fleur (août-septembre).

Elle comprend un réceptacle renflé et creux, qui contient l'ovaire encore ouvert à la partie supérieure, et dont la cavité est revêtue de cellules méristématiques. Au-dessus se dressent les ébauches des pièces périanthaires et des étamines. A partir des cellules sous-épidermiques de l'anthère (*fig.* 1) se différencient trois assises (mécanique, transitoire et tapétale) et à l'intérieur, les cellules mères primordiales, d'où dérivent les cellules mères de spores. Les étamines des fleurs situées à la base de la grappe possèdent déjà en septembre des cellules mères différenciées, avec chacune un gros noyau, pourvu d'un nucléole énorme (4 μ de diamètre) (*fig.* 2). Les ovules proviennent de la prolifération des couches cellulaires qui tapissent la cavité ovarienne, encore ouverte (*fig.* 3). Des proéminences apparaissent, qui se transforment en nodules méristématiques (*fig.* 4, *o* et 5). Les ébauches ovulaires (*o*) ne se différencient qu'après la formation des cellules mères staminales. *La protandrie se manifeste donc dès le début de l'ontogenèse des pièces sporogènes.*

Chacun des futurs ovules présente bientôt (octobre) une cellule mère, plus volumineuse et plus vacuolisée que les voisines, facile à reconnaître par son gros nucléole. Les ovules se maintiennent ensuite longuement à ce stade (plusieurs mois). L'activité mitotique n'est pas interrompue pour cela. Elle est faible, mais on trouve des divisions cellulaires pendant tous les mois d'hiver, alors que la structure générale de l'ovule ne varie guère et que la température extérieure moyenne reste peu élevée.

Si, dès octobre, à la base de l'ébauche de grappe, les ovules possèdent déjà leurs cellules mères, les fleurs sont de moins en moins évoluées, de la base au sommet.

Toutes les fleurs de la grappe vont se transformer, de la même façon que les fleurs sous-jacentes. Toutefois, leur maturation sera d'autant plus lente qu'elles se trouvent situées plus haut. *Cette induction dirigée vers le sommet dure pendant plusieurs mois.* En décembre, les fleurs du sommet n'ont encore ni ébauches ovulaires, ni cellules mères staminales. Roberts [1], considérant ces fleurs peu évoluées, pense à tort que les bourgeons de *Ribes* ne sont guère développés au début de l'hiver. Il existe en fait d'autres fleurs, beaucoup plus avancées. Les étamines et les ovules s'accroissent légèrement, alors que le reste de la fleur grandit plus vite. La petite grappe est toujours incluse complètement dans le bourgeon.

En février-mars, les cellules mères staminales entrent en méiose, et des tétrades polliniques s'édifient. Ces transformations sont rapidement

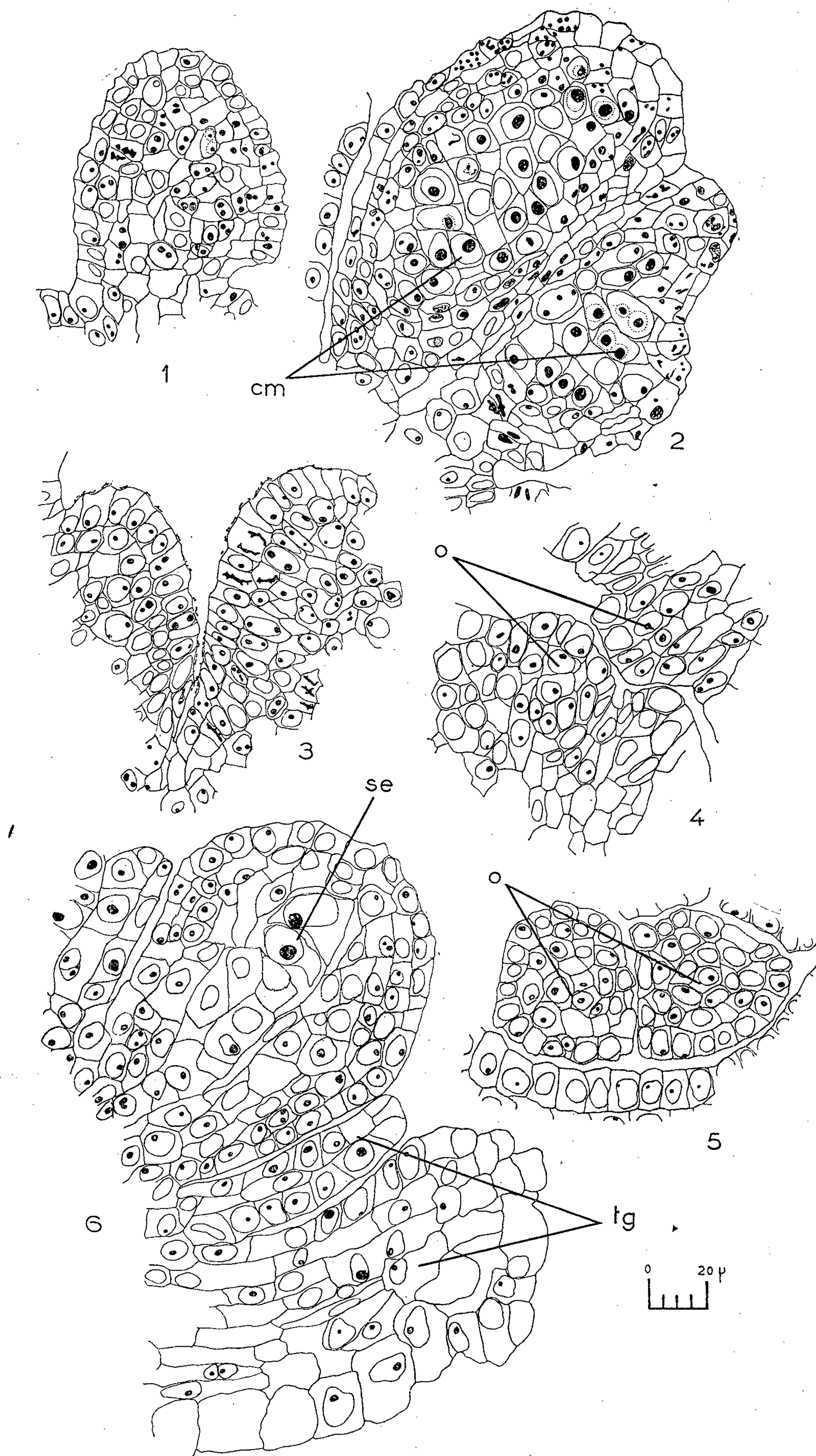


Fig. 1. — Étamine d'une fleur placée au sommet de la grappe (pas de cellules mères, fin septembre 1957).
Fig. 2. — Étamine d'une fleur située à la base de la même grappe (cellules mères différenciées : *cm*). Les aires périnucléolaires provoquées par la fixation sont indiquées en pointillé.
Fig. 3. — Ovaire d'une fleur du sommet (début octobre 1957).
Fig. 4. — Ébauches ovulaires (*o*) dans une fleur de la partie moyenne de la grappe (janvier 1958). L'ovaire est encore largement ouvert.
Fig. 5. — Ébauches ovulaires (*o*) en coupe transversale (même époque).
Fig. 6. — Ovule de la région moyenne de la grappe possédant le sac embryonnaire (*se*) et des ébauches de téguments (*tg*) (mars 1958) (Helly-hématoxyline).

suivies d'une nouvelle phase d'organogenèse dans l'ovule. Les ébauches des deux téguments s'individualisent successivement à la base, puis s'allongent, entourant le nucelle (*fig.* 6). Les étamines libèrent alors le pollen (mars). La réduction chromatique ovulaire a lieu plusieurs semaines après celle de l'étamine.

L'édification des fleurs de Groseillier commence donc très lentement malgré des températures estivales relativement élevées. Elle continue bien que les conditions thermiques soient de moins en moins favorables, en automne, puis en hiver.

Le Groseillier serait une plante à floraison indirecte, dans la classification de Grainger (²) : une « période de repos » séparerait l'initiation des fleurs de leur épanouissement. En réalité, après leur initiation, les fleurs se différencient sans interruption véritable.

Malgré l'influence des conditions externes qui accélèrent ou retardent la floraison, le déterminisme intime et le déroulement de l'ontogenèse florale sont en grande partie indépendants des conditions thermiques saisonnières.

(1) R. H. ROBERTS, *Amer. J. Bot.*, 24, 1937, p. 683-687.
(2) J. GRAINGER, *Ann. Appl. Biol.*, 26, 1939, p. 684-704.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Plombagacées. Développement de l'embryon chez le* Plumbago europæa *L.* Note (*) de Mme **MARIE VEILLET-BARTOSZEWSKA**, présentée par M. René Souèges.

Le mode de développement de l'embryon chez le *Plumbago europæa* L. diffère de celui qui a été observé chez l'*Armeria plantaginea* Willd.; ce fait vient à l'appui de la division des Plombagacées en deux tribus. Néanmoins, ces deux types embryonomiques sont assez voisins pour permettre de bien caractériser cette famille et de la séparer de celle des Primulacées.

Coulter et Chamberlain (1), comme Bentham et Hooker (2), placent les Plombagacées parmi les Primulales; au contraire, Van Tieghem (3) les sépare très nettement des Primulacées et Wettstein (4) fait des Plombaginales un ordre indépendant. Pax (5) insiste sur les affinités étroites entre Primulacées et Plombagacées, tout en signalant d'importantes différences morphologiques. Or, comme l'écrit R. Souèges (6), ce sont les documents fournis par les recherches embryogéniques qui doivent jouer le rôle prépondérant pour la séparation des groupes naturels.

Le mode de développement de l'embryon est bien déterminé maintenant chez plusieurs espèces de Primulacées. Le *Samolus Valerandi* L. (7), l'*Anagallis pumila* Swartz (8) et le *Primula Auricula* L. (9) se rattachent

au même type embryonomique, celui du *Samolus Valerandi*. Parmi les Plombagacées, seul, l'*Armeria plantaginea* Willd. [10] a déjà fait l'objet d'une étude embryologique précise et complète. Il importe de savoir si les autres Plombagacées se rattachent au même type : nous avons fait porter nos recherches sur le *Plumbago europæa* L. qui n'appartient pas à la même tribu que l'*Armeria*. Notre matériel provient du Jardin botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

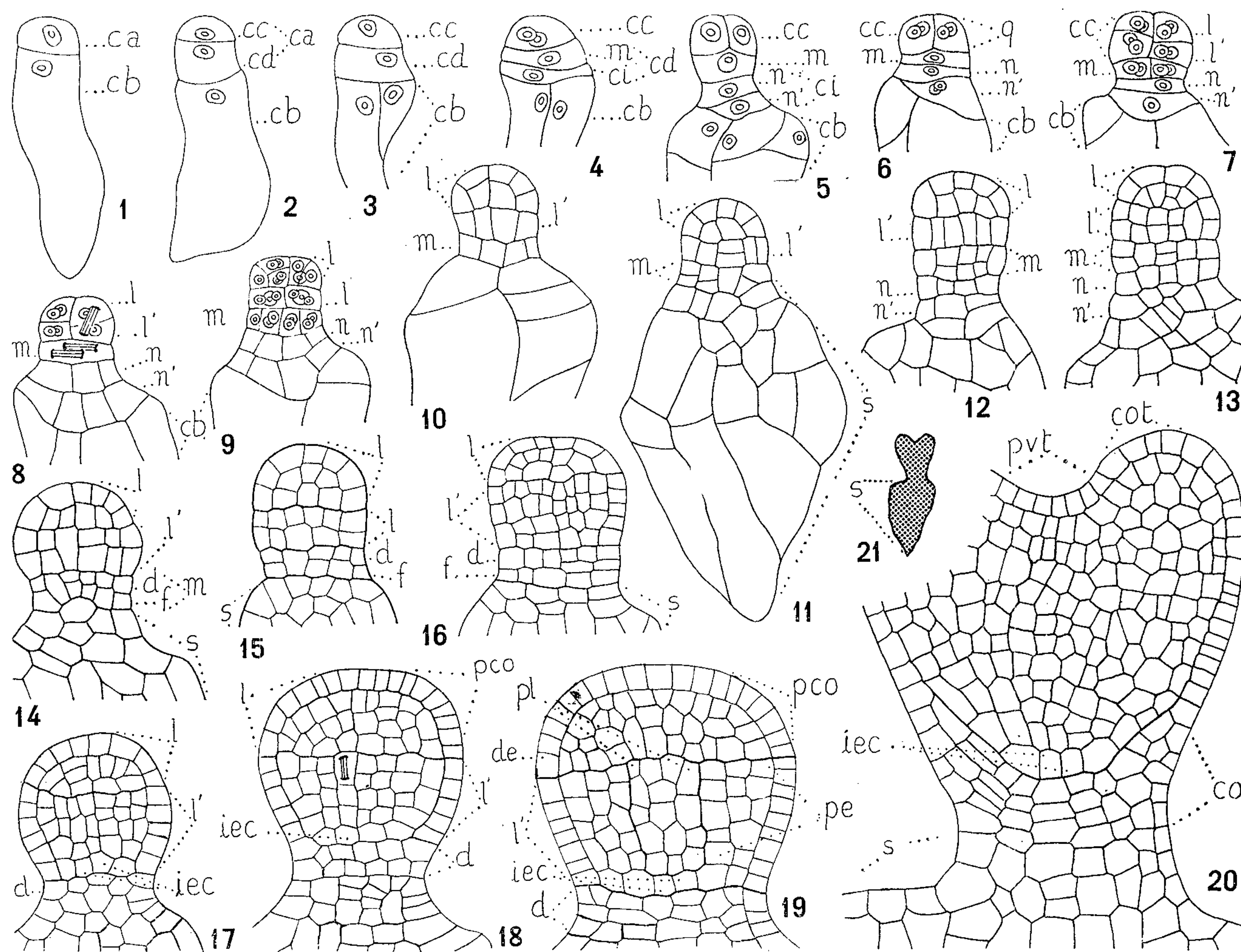


Fig. 1 à 21. — *Plumbago europæa* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* cellule apicale, et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *sensu lato*; *l'*, octants inférieurs, qui engendrent l'axe hypocotylé ainsi que les initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cd*; *d*, cellule-fille supérieure de *m*, qui engendre la partie médiane de la coiffe; *f*, cellule-fille inférieure de *m*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *s*, suspenseur, formé par *cb*, *ci*, et *f*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon; *phy*, région hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire. En 21, schéma de l'embryon dessiné en 20, montrant le suspenseur volumineux. G = 275; 27,5 pour la figure 21.

La cellule apicale, *ca*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) se divise en deux cellules superposées, *cc* et *cd* (*fig.* 2 et 3), tandis que la cellule basale, *cb* (*fig.* 1 et 2) donne naissance à deux cellules juxtaposées (*fig.* 3 et 4) : la tétrade *première* est donc en C_1 (*fig.* 3). Les éléments issus de *cb* vont former la partie inférieure d'un suspenseur volumineux (*fig.* 11 et 21); ils ne contribuent aucunement à l'édification de l'embryon proprement dit.

Les éléments issus de *ca* donnent naissance à une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4). En 5, la cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade seconde s'est divisée en deux éléments superposés, *n* et *n'*, dont on peut suivre la descendance sur les figures 6 à 11 : ils forment une grande partie du suspenseur et ne se distinguent plus des éléments issus de *cb*.

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde, se divise plus ou moins tôt en deux étages, *d* et *f*, dont l'inférieur, *f*, forme la partie supérieure du suspenseur, tandis que le supérieur, *d*, donne naissance à la partie médiane de la coiffe (*fig.* 14 à 20). Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *cc*, de la tétrade seconde (*fig.* 4 et 5) donnent naissance à quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 6), puis à deux étages d'octants (*fig.* 7 et 8). Les octants inférieurs, *l'*, forment la région hypocotylée; ils prennent d'abord des cloisons verticales (*fig.* 9, 10, 12), puis forment deux étages superposés (*fig.* 14 et 15), dont l'inférieur contribue, par ses éléments périphériques, à la formation de la coiffe et donne naissance, dans sa partie centrale, aux initiales du périblème et du plérome au sommet radiculaire. Les octants supérieurs, *l*, forment la région cotylée *sensu lato*; les premières divisions y sont en général anticlines et ne séparent pas d'emblée le dermatogène.

D'après cette description, le *Plumbago europæa* se range dans la deuxième période de la classification embryogénique, puisque la cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire n'intervient nullement dans la construction de l'embryon proprement dit. Dans cette période, il appartient au mégarchétype V, d'après les destinées de la cellule *cd* (fille inférieure de *ca*) : $cd = co + s$ (en partie). Cette espèce vient ainsi *remplir une case vide dans le tableau de la classification embryogénique* des espèces de la deuxième période, tel que l'a publié R. Souèges ([11]). L'examen de ce tableau montre de façon claire et précise les ressemblances et les différences qui existent entre le type embryonomique du *Plumbago* et celui de l'*Armeria* :

1° L'*Armeria plantaginea* présente une tétrade première linéaire en C_2 et une tétrade seconde également en C_2; les lois qui régissent la *disposition* des premiers blastomères ne sont donc pas les mêmes que chez le *Plumbago*; c'est dès la troisième génération que se séparent, chez l'*Armeria*, les étages *l* et *l'* qui donneront respectivement les régions cotylée et hypocotylée. Ces deux espèces de Plombagacées se rangent donc dans deux séries différentes de la deuxième période, ce qui est bien d'accord avec leur appartenance aux deux tribus différentes, Plombagées et Staticées, qu'on distingue dans cette famille d'après les critères morphologiques dépendant des étamines et des styles.

2° Les étages caractéristiques, *l*, *l'*, *m* et *ci*, issus de la tétrade seconde se séparent de façon plus précoce chez l'*Armeria* que chez le *Plumbago*. Par contre, une fois ces étages formés, les lois qui président à leurs *destinées* sont identiques chez ces deux espèces, qui appartiennent l'une et l'autre au mégarchétype V.

Il est évidemment prématuré de généraliser et d'appliquer à l'ensemble de la famille les résultats obtenus sur deux espèces; c'est pourtant là une précieuse indication qui permet de séparer très nettement les Plomba-

gacées et les Primulacées qu'on rapproche souvent. En effet, toutes les Primulacées étudiées jusqu'ici se rattachent à l'archétype du *Samolus Valerandi* (7) et appartiennent au mégarchétype III. Les potentialités de construction, dans ce cas, sont localisées dans une zone de la région apicale plus large que chez l'*Armeria*. Les Primulacées, qui présentent beaucoup d'affinités avec les Éricacées (9) au point de vue embryologique, se séparent au contraire très nettement des Plombagacées par leur mode de développement.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) J. M. COULTER et C. J. CHAMBERLAIN, *Morphology of Angiosperms*, New-York, 1903.

(2) G. BENTHAM et J. D. HOOKER, *Genera plantarum*, Reeve et C°, Londres, 1862-1883.

(3) PH. VAN TIEGHEM, *Éléments de Botanique*, Masson, Paris, 1918.

(4) R. WETTSTEIN, *Tratado de Botanica sistematica* (traducion de la quarte edicion alemana), Madrid, 1944.

(5) F. PAX, *Plumbaginaceæ*, *in* A. ENGLER et K. PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, n° 1, Leipzig, 1897.

(6) R. SOUÈGES, *Titres et Travaux scientifiques*, 2e notice, 1937, p. 39.

(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(8) M. V. S. RAJU, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 36, n° 1, Sect. B, 1952, p. 40.

(9) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2363.

(10) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1583.

(11) R. SOUÈGES, *La Cinématique de la Vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 64.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Principales différences des acides organiques et des acides aminés libres entre le jus de raisin et le vin.* Note de M. **JULES CARLES** et Mlle **MARIE LAMAZOU-BETBEDER**, présentée par M. Raoul Combes.

Le vin possède à peu près les mêmes acides organiques et acides aminés libres que le raisin. Cependant, l'acide succinique et la lysine augmentent considérablement, l'acide citramalique apparaît, l'acide malique est, tôt ou tard, transformé en acide lactique et l'arginine est remplacée par la proline.

Bien que l'évolution biochimique du raisin pendant sa maturation soit assez bien connue depuis les travaux de E. Peynaud (1), il est possible d'apporter quelques précisions nouvelles à ces données fondamentales. Nous avons étudié chromatographiquement les acides organiques fixes et les acides aminés libres et leurs variations au cours de la maturation de deux cépages rouges, Bordelais et Jurançon, et deux cépages blancs, Mauzac et Loin de l'œil. Après avoir signalé quelques détails typiques de cette évolution, nous insisterons sur certains traits qui nous paraissent distinguer le jus de raisin fraîchement extrait du vin proprement dit :

au lieu de la physiologie d'un organisme vivant, le raisin, nous découvrons un milieu qui s'est différencié par suite de l'action des levures et des bactéries.

Dans la pulpe du raisin qui mûrit et s'enrichit en glucides, les acides organiques diminuent et les acides aminés augmentent, mais plus encore les polypeptides et les protides aux dépens de l'ammoniaque qui peut représenter dans le raisin vert jusqu'aux quatre cinquièmes de l'azote total, mais n'en représente plus dans le jus de raisin mûr que le dixième ([1]).

La diminution des acides organiques qui s'accomplit au cours de la maturation porte surtout sur l'acide malique. Cependant, les autres acides du cycle citrique, dont la quantité par rapport aux acides malique et tartrique est si faible qu'ils sont souvent ignorés, diminuent proportionnellement beaucoup plus que l'acide malique : l'acide succinique disparaît pratiquement des grains mûrs, ainsi que l'acide fumarique, tandis que l'acide citrique diminue assez peu. Tout ceci paraît indiquer une baisse d'activité du cycle citrique coïncidant avec un affaiblissement de la vitalité.

Parmi les autres acides organiques, l'acide quinique se maintient plus ou moins, mais tous les autres diminuent, l'acide shikimique, l'acide glycérique, l'acide lactique, l'acide glycolique; ces trois derniers ont pratiquement disparu à maturité. Il est vraisemblable que s'arrête alors la synthèse des noyaux aromatiques d'où proviennent les acides caféique et chlorogénique, les anthocyanes, etc., qui se formeraient, semble-t-il ([2]), à partir de l'acide quinique provenant lui-même de la fixation d'une molécule d'acide pyruvique sur un reste de glucose amputé par une transcétolase d'un fragment dicarboné d'où proviendrait l'acide glycolique.

Les variations des acides aminés libres au cours de la maturation sont moins nettes et tout ce qu'on peut constater est une certaine diminution de l'acide aspartique et de l'acide glutamique, de la thréonine et de la sérine.

Il est tout de même intéressant de considérer la situation résultant de l'abondance d'ammoniaque. Bien que le raisin supporte d'assez fortes doses de cette substance, les mécanismes normaux sont mis en œuvre pour l'immobiliser et l'assimiler : les amides, asparagine et surtout glutamine, apparaissent, mais surtout l'arginine qui, formé à partir de l'acide glutamique comme la glutamine, fixe dans sa molécule 4 atomes d'azote sous forme aminée, deux fois plus que la glutamine, quatre fois plus que l'acide glutamique. Nous retrouvons ici ce rôle de réserve azotée pour les transaminations futures que paraît jouer l'arginine dans certains végétaux ligneux ([3]).

Si nous comparons maintenant au vin ces jus de raisin mûrissant, nous découvrons un certain nombre de différences assez nettes. Le jus de raisin n'est plus un organisme vivant, mais il est devenu une sorte de milieu de

culture pour les bactéries et levures qui se développent en lui, provoquant une série de modifications dont les plus apparentes sont les fermentations. Il s'ensuit, au niveau qui nous intéresse, tout un ensemble de transformations.

Les acides organiques les plus touchés par ces variations sont l'acide succinique, l'acide malique, l'acide lactique et l'acide citramalique.

L'acide succinique, après avoir baissé dans le raisin mûrissant, réapparaît en masse au cours de la fermentation alcoolique. L'acide lactique augmente pendant la fermentation alcoolique, et devient très important lorsque la fermentation malo-lactique le produit par décarboxylation de l'acide malique. L'acide citramalique enfin n'existe pas dans le raisin, mais il apparaît très vite dans le vin et reste abondant dans le vin vieux où l'acide citrique a disparu; discernable seulement après la fermentation dont il semble dépendre, de nombreux arguments tendent à faire admettre qu'il provient de la décarboxylation de l'acide citrique [4].

Pour les acides aminés, nous constatons dans le vin, par rapport au raisin, une assez nette diminution des acides aspartique et glutamique, de la sérine et de la thréonine et surtout des amides, asparagine et glutamine, mais les variations les plus remarquables concernent la proline et la lysine qui augmentent, tandis que diminue l'arginine.

Considérons ces dernières variations. Dans le vin, l'ammoniaque du raisin a été consommé par les levures. Dans la mesure où elle n'a pas suffi à la protéogenèse, des transaminations se sont faites aux dépens des amides et de l'arginine. Dans le grain de raisin, l'arginine est de beaucoup le plus abondant des acides aminés libres dont elle représente, à elle seule, le cinquième environ de la masse totale; elle n'en représente plus que le vingtième dans le vin. Par l'intermédiaire de la semi-aldéhyde glutamique, elle peut se transformer en proline [5] et tout semblerait dire que cette transformation s'est faite quantitativement. En effet, la position de l'arginine et de la proline vis-à-vis de l'ensemble des acides aminés libres s'est assez exactement inversée, et celle-ci qui ne représentait que le vingtième des acides aminés libres du raisin est devenue le plus abondant acide aminé du vin.

Un autre acide aminé basique a pris de l'importance, la lysine. Sa source la mieux connue est l'acide diamino-pimélique dont elle provient par décarboxylation. Or, cet acide ne se trouve pas dans le raisin, mais il est très ordinaire dans les bactéries et on le trouve par exemple, avec une lysine d'autant plus abondante que les bactéries sont plus actives, dans l'hydrolyse des sols [6]. Il est évident que l'existence de la lysine n'est pas strictement liée à celle des bactéries puisque nous la trouvons chez les végétaux supérieurs et dans le raisin, mais son abondance dans le vin

est favorisée par la présence et l'action de ces bactéries dont les capacités décarboxylantes sont bien connues.

Ainsi donc, parmi d'autres variations moins nettes, et d'autres trop connues pour que nous y insistions, il semble que les plus sensibles différences entre le raisin et le vin se manifestent dans l'apparition de l'acide citramalique, l'augmentation de la lysine et le remplacement de l'arginine par la proline.

(1) E. PEYNAUD, *Contribution à l'étude biochimique de la maturation du raisin et de la composition du vin* (*Thèse*, Bordeaux, 1946); E. PEYNAUD et A. MAURIÉ, *Ann. Technol.*, 1953, p. 15.
(2) P. R. SRINIVASAN et coll., *J. Biol. Chem.*, **220**, 1946, p. 477.
(3) A. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1034.
(4) J. CARLES, M. LAMAZOU-BETBEDER et R. PECH, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2160.
(5) VOGEL et DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 109.
(6) J. CARLES, L. SOUBIÈS et R. GADET, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1229.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'action de l'acide gibbérellique sur* Oenothera biennis *L.* Note de M[me] **CLAUDE PICARD**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide gibbérellique ne remplace que partiellement l'action vernalisante du froid chez *Oenothera biennis* L., car il ne provoque qu'une élongation limitée de cette plante et, en aucun cas, n'en détermine la floraison.

Les travaux de Lang (1) sur la race bisannuelle de Jusquiame noire, ceux de Lona (2) sur *Myosurus minimus* et ceux de Chouard (3), (4) sur *Digitalis purpurea* par exemple, montrent que l'acide gibbérellique peut, non seulement remplacer l'action du froid pour vernaliser certaines espèces, mais encore provoquer en jours courts la floraison de plantes de jours longs. C'est pourquoi il nous paraît intéressant d'étudier les réactions d'*Oenothera biennis* L., plante bisannuelle vraie et héméropériodique absolue, à des applications d'acide gibbérellique.

Nous utilisons l'acide gibbérellique (5) en solution aqueuse à 100 parties par million. Le traitement consiste à déposer en gouttes sur les feuilles et le bourgeon terminal de chaque plante 0,5 ml de cette solution. Ces applications sont renouvelées tous les 15 jours.

Nous traitons ainsi trois lots de plantes : les unes, préalablement vernalisées par un séjour approprié au froid, sont placées en jours courts, c'est-à-dire en dyspériode, tandis que les autres, n'ayant jamais subi de réfri-

gération, sont réparties en deux groupes, placés l'un en jours courts, l'autre en jours longs.

Deux semaines après la première application d'acide gibbérellique, chez toutes les plantes traitées, les feuilles sont plus grandes et présentent un port dressé et la tige commence à s'allonger en entre-nœuds déjà bien distincts. Par contre, dans les divers lots, les plantes témoins non soumises à l'acide gibbérellique demeurent indéfiniment en rosettes aplaties et ne fleurissent pas.

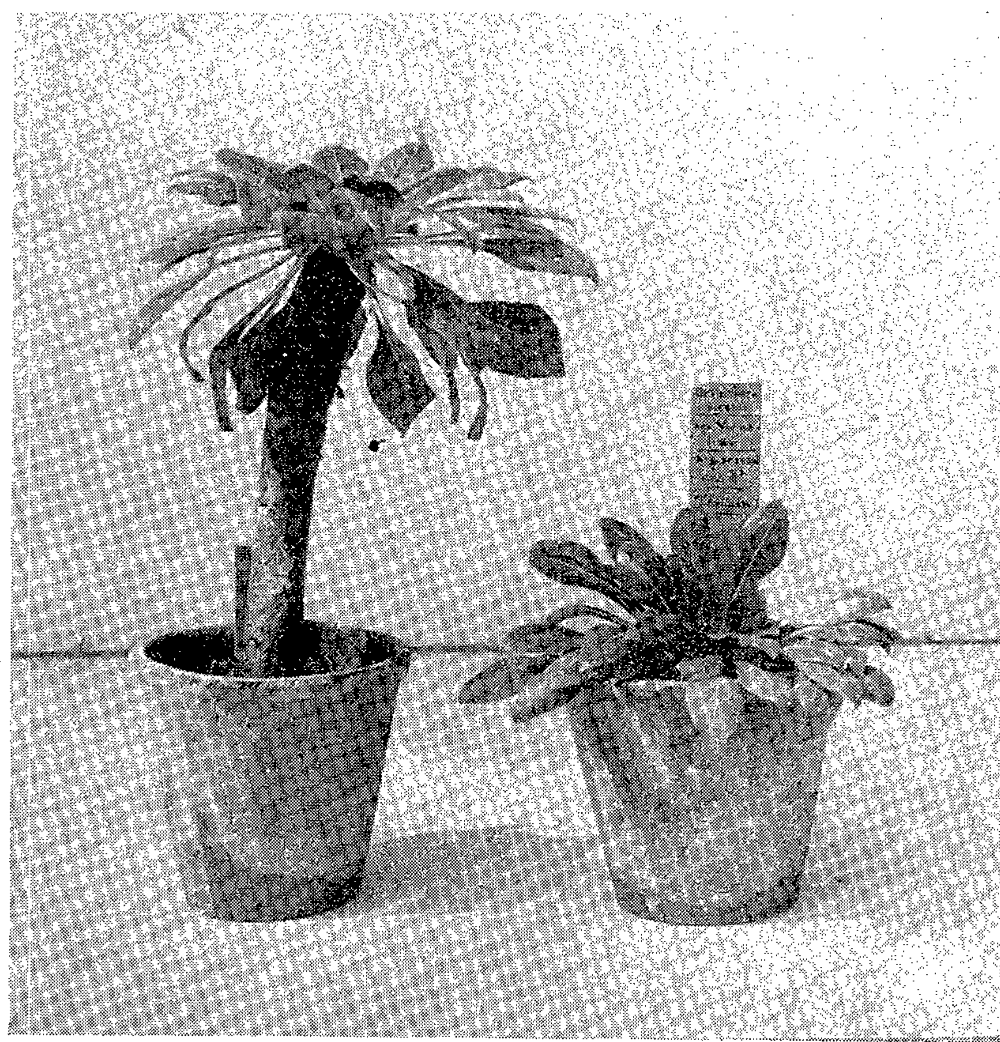


Fig. 1. — Plantes placées en jours courts et n'ayant jamais subi de réfrigération : *à gauche*, plante traitée par l'acide gibbérellique; *à droite*, plante témoin non traitée.

Au fur et à mesure des applications d'acide gibbérellique, les tiges des plantes traitées s'allongent et la croissance des feuilles est fortement stimulée. Ces actions sont d'ailleurs plus intenses chez les plantes placées en jours longs : les entre-nœuds, les pétioles et les limbes s'allongent beaucoup; ces derniers sont plus larges et toujours légèrement gaufrés, ce qui montre des inégalités de croissance dans les différentes parties des limbes.

Parmi toutes les plantes traitées, ce sont celles qui, préalablement vernalisées, sont placées en dyspériode, qui montrent la plus grande élongation : leur tige dépasse souvent 30 cm de hauteur après trois mois de traitement, alors que les autres plantes traitées ne s'allongent que d'une quinzaine de centimètres. De nouvelles applications d'acide gibbérellique

ne provoquent alors plus d'élongation sensible et aucune des plantes traitées ne se met à fleurir. Tout traitement est interrompu au bout de cinq mois. Nous constatons alors que les plantes, ayant utilisé toute la dose d'acide gibbérellique qui leur a été appliquée, perdent les feuilles situées à la partie inférieure de leurs tiges. Ensuite, celles-ci s'épaississent beaucoup en forme de tiges aériennes tubérisées. Il se forme alors, aussi bien en jours courts qu'en jours longs, de vigoureuses rosettes perchées, sans que se manifeste en aucun cas de signe de mise à fleur (*fig.* 1).

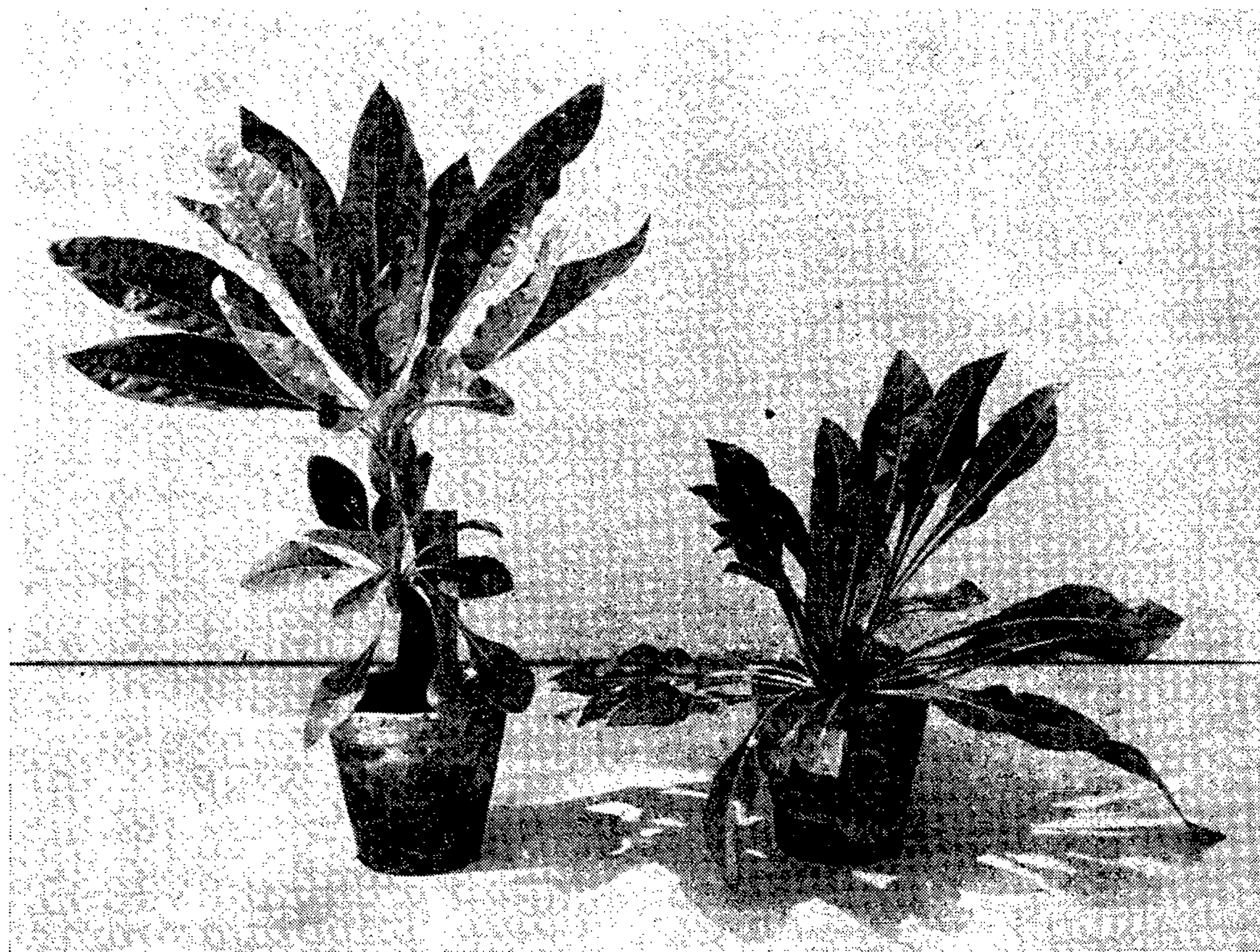


Fig. 2. — Plantes placées en jours longs et n'ayant jamais subi de réfrigération : *à gauche*, plante ayant subi deux traitements successifs par l'acide gibbérellique : remarquer les deux rosettes perchées à des hauteurs différentes; *à droite*, plante témoin non traitée.

Le plus souvent, quatre mois après la fin du traitement, chacune des rosettes perchées formées par les plantes placées en jours longs, se bifurque, donnant naissance à deux rosettes jumelles. Appliquant alors de l'acide gibbérellique au bourgeon terminal et aux feuilles d'une seule de ces deux rosettes jumelles, nous constatons que seule la partie traitée forme des entre-nœuds assez longs pour donner naissance à une nouvelle tige feuillée, tandis que la rosette jumelle non traitée reste inchangée. Dans ce cas encore, après vingt applications d'acide gibbérellique, à raison d'une tous les 15 jours, il ne se produit aucune floraison, et les nouvelles pousses longues cessent de s'allonger et il se forme de nouvelles rosettes perchées (*fig.* 2). Il n'y a pas eu de transmission de l'action de l'acide gibbérellique, dans

ces conditions expérimentales, de la rosette traitée à sa voisine non traitée, bien qu'elles soient l'une et l'autre portées sur la même souche. Cette remarque est, semble-t-il, à rapprocher du fait que nous n'avons pas pu, jusqu'ici, réussir à transmettre chez cette plante la vernalisation par greffage.

Oenothera biennis L. est donc une plante sensible à des applications d'acide gibbérellique qui agit sur elle un peu à la manière de ce qui a déjà été observé sur *Scrophularia vernalis* ou sur *Geum urbanum*, c'est-à-dire en remplaçant l'action du froid pour provoquer une élongation limitée sans toutefois déterminer la floraison. Ce comportement est bien différent de celui de la race bisannuelle d'*Hyoscyamus niger* étudiée par Lang et même de celui de l'espèce voisine *Oenothera Lamarckiana* étudiée par Chouard. Chez *Oenothera biennis* L., l'action complètement vernalisante du froid naturel de l'hiver, provoquant ensuite l'élongation et la floraison, ne peut donc être que partiellement remplacée par des applications d'acide gibbérellique.

(1) A. Lang, *Naturwiss.*, 43, 1956, p. 257.

(2) F. Lona, Rapport au *Colloque international sur le photopériodisme*, Parme, juin 1957.

(3) P. Chouard, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires 1956-1957, p. 51.

(4) P. Chouard, *Rev. Hort.*, 1958, p. 1792.

(5) Provenant des Laboratoires Merck.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La libération d'auxine diffusible par les organes aériens des végétaux ligneux.* Note de Mlle Suzanne Allary, présentée par M. Raoul Combes.

La libération d'auxine diffusible sur le rameau en croissance des végétaux ligneux se fait selon trois modes : 1° tous les organes aériens laissent diffuser l'hormone de croissance; 2° les feuilles fournissent un précurseur transformé dans les entre-nœuds en substance active; 3° limbes, tiges ou pétioles ne libèrent dans l'agar aucune trace d'auxine bien qu'ils en contiennent (extraction à l'éther).

Dans une précédente publication (1), nous avons montré que chez le lilas, comme chez *Ginkgo* (2), la feuille ne libère pas d'auxine diffusible, mais un précurseur transformé en substance active dans les entre-nœuds.

Pour préciser le degré de généralité de ce comportement, nous avons étudié d'autres espèces ligneuses : *Sambucus nigra* L., *Viburnum Opulus* L., *Acer pseudoplatanus* L., *Fraxinus excelsior* L., *Quercus pedunculata* L.

Pour chacune d'elles et pour chaque essai, nous avons utilisé :

1° des limbes isolés, d'âge et de taille variés, munis ou non de leur pétiole;

2° des segments d'entre-nœuds de longueur diverse;

3° des fragments de tige identiques aux précédents mais comportant un nœud porteur d'un ou deux limbes.

Les diffusions, dont la durée a toujours été de 3 h, étaient faites sur de l'agar à 1,5 % contenant ou non de la mannite à 10 % [3]. Nous avons également utilisé la technique de Steeves, Morel et Wetmore [4] qui permet d'éviter les inactivations d'acide β-indole-acétique au niveau des sections.

Les dosages ont été faits à l'aide du test avoine de Went après double décapitation des coléoptiles.

Des résultats de trois types ont été obtenus :

1° Nous avons retrouvé sur *Sambucus nigra* et *Viburnum Opulus* le type Lilas-Ginkgo (tableau I). En aucun cas, des feuilles isolées, quels que soient leur âge et leurs dimensions, ne libèrent d'auxine. Il en est de même pour des segments isolés de pétiole. La présence ou l'absence de mannite ou de liquide de Morel ne change rien au résultat.

TABLEAU I.

Courbures (en degrés) du test-avoine, mesurant la libération d'auxine diffusible par les organes aériens de Sambucus nigra *et* Viburnum Opulus :

Sambucus nigra.			*Viburnum Opulus.*		
Dates des dosages.	Organes utilisés.	Courbures obtenues.	Dates des dosages.	Organes utilisés.	Courbures obtenues.
24 avril 1958...	Sommet 22 mm	9°,6	26 avril 1958...	Sommet 22 mm	10°,5
26 » » ...	Feuilles 50 mm	2°	26 » » ...	2 feuilles 60 mm	0°
			16 mai 1958....	Feuilles 65 mm	0°
25 mai 1958....	Feuilles 100 mm	0°	26 avril 1958...	E. N. 8 mm	9°
25 » »	Pétioles 15 mm	0°	26 » » ...	E. N. 28 mm	17°,5
10 » »	E. N. 10 mm	13°	26 » » ...	E. N. + 1 F. 10 mm 40 mm	13°
26 avril 1958...	E. N. + 2 F. 8 mm 85 mm	21°			

E. N., entre-nœud; F, feuille.

Au contraire, les segments de tige non feuillés laissent toujours diffuser beaucoup d'hormone de croissance, les quantités obtenues étant d'autant plus grandes que la longueur de l'entrenœud utilisé est elle-même plus grande.

Lorsque les segments de tige sont munis de feuilles, les courbures obtenues chez le test avoine sont, toutes choses égales d'ailleurs, plus accentuées que si les feuilles avaient été supprimées. Cette règle ne peut, bien entendu, être observée que si la réaction des coléoptiles n'est pas déjà maximum avec l'entre-nœud isolé et sans feuille.

2° Sur d'autres espèces (*Fraxinus excelsior, Acer pseudoplatanus*), tous

les organes, et notamment les limbes ou les folioles isolées, laissent diffuser de l'auxine (tableau II).

TABLEAU II.

Courbures (en degrés) du test-avoine mesurant la libération d'auxine diffusible par les organes aériens de Fraxinus excelsior *et* Acer pseudoplatanus :

Fraxinus excelsior. Dates des dosages.	Organes utilisés.	Courbures obtenues.	*Acer pseudoplatanus.* Dates des dosages.	Organes utilisés.	Courbures obtenues.
10 mai 1958....	Feuilles 20 mm	10°	10 mai 1958....	Feuilles 20 mm	14°
10 » »	Feuilles 75 mm	22°	10 » »	Feuilles 50 mm	12°
10 » »	Tiges 3 mm	4°	10 » »	Tiges 5 mm	17°
	» 30 mm	31°		» 10 mm	29°
16 » »	Tiges 3 mm + 2 feuilles 60 mm	19°	16 » »	Tiges 3 mm + 2 feuilles 70 mm	29°

Le type Lilas-Ginkgo ne peut donc pas être considéré comme caractéristique de l'ensemble des végétaux ligneux. Il faut même souligner qu'il n'y a aucun parallélisme entre le mode de libération de l'hormone et le pouvoir inhibiteur des feuilles (5) : *Syringa vulgaris* et *Fraxinus excelsior*, espèces appartenant aux Oléacées, sont à cet égard très comparables.

3° *Quercus pedunculata* a un comportement très spécial d'avril à juillet : quel que soit l'organe prélevé, sur des rameaux de vigueur moyenne, nous n'avons jamais pu déceler d'auxine diffusible. Dans ce cas encore, l'addition de mannite ou de liquide de Morel n'améliore pas les résultats. Il est pourtant certain que les jeunes rameaux de Chêne contiennent de l'auxine. On la met facilement en évidence après extraction à l'éther. Comme nous le montrerons dans une prochaine publication, on la retrouve aussi après chromatographie sur papier et dosage au test Bonner malgré la sensibilité relativement faible de ce test.

Cette particularité du chêne peut être mise en parallèle avec le mode d'inhibition de ses méristèmes axillaires : ceux-ci ne semblent en effet jamais influencés ni par le bourgeon terminal, ni par les feuilles jeunes ou âgées (5). L'hypothèse d'une dormance très précoce peut être envisagée. Si l'on considère que c'est sous sa forme diffusible que l'auxine intervient dans les corrélations, on conçoit que la croissance des ébauches axillaires soit, chez le chêne, bloquée par des facteurs différents de ceux qui interviennent sur la plupart des autres espèces.

(1) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 981.
(2) K. V. THIMANN, *Amer. J. Bot.*, 36, n° 3, 1949, p. 309-318.
(3) P. LARSEN, *Moderns methods of Plant Analysis*, 3, p. 565-625.
(4) T. A. STEEVES, G. MOREL et R. H. WETMORE, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 535.
(5) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1071.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche du bornésitol chez les Rhamnacées, Borraginacées et quelques autres familles.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Jusqu'à maintenant, les *d*- et *l*-bornésitols $C_7H_{14}O_6$, éthers monométhyliques du *myo*inositol, ont rarement été rencontrés chez les végétaux. Le *d*-bornésitol a été isolé du latex de quelques Apocynacées fournissant le caoutchouc de Bornéo : *Urceola elastica* DC., *U. esculenta* Benth. (Girard, 1871), *Dyera costulata* Hook., *D. Lowii* Hook. (S. J. Angyal, P. T. Gilham et C. G. Macdonald, 1957). Il a seulement été retrouvé dans le bois d'une Rubiacée, *Sarcocephalus diderrichii* Wild. (F. E. King et L. Jurd, 1953). Le *l*-bornésitol a été découvert chez des Légumineuses (six espèces de *Lathyrus*) ([1]). Au moment de rédiger cette Note, j'apprends qu'il vient d'être extrait d'une Borraginacée, *Lithospermum ruderale* L. (S. Bien et D. Ginsburg, 1958) ([2]). Le présent travail a pour but de montrer la présence de *l*-bornésitol dans des plantes appartenant à trois familles : Légumineuses, Rhamnacées et Borraginacées.

Le matériel d'étude a été traité par une méthode déjà décrite pour le *l*-pinitol ([3]) ou par des variantes de celle-ci; la plupart des essais d'extraction ont porté sur 100 à 150 g de plante sèche. Le bornésitol brut a été purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°, puis identifié par sa forme cristalline, son point de fusion 205° (sans dépression après mélange avec du bornésitol de référence) et sa sublimation. Pour les espèces qui l'ont fourni en quantité suffisante, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D - 32°$ a prouvé qu'il s'agit du *l*-bornésitol dans les trois familles étudiées. Le dérivé pentacétylé (F 142 et 157°) a été préparé dans quelques cas. Enfin, la concordance absolue des spectres d'absorption dans l'infrarouge a confirmé l'identité du cyclitol isolé des *Rhamnus*, *Pulmonaria* et *Echium* avec le bornésitol du *Lathyrus vernus* ([4]).

1. *Légumineuses.* — Au cours de mes premières recherches, cinq espèces de *Lathyrus* n'avaient pas fourni de bornésitol. Quatre d'entre elles ont fait l'objet d'un nouvel examen par la méthode indiquée ci-dessus qui s'impose dans le cas de plantes très pauvres en cyclitol : une très faible quantité de *l*-bornésitol a été isolée de *L. Aphaca* L., *L. odoratus* L., *L. pratensis* L., *L. tingitanus* L. Ces résultats portent à 10 le nombre des espèces de *Lathyrus* à bornésitol (sur 10 examinées). Comme elles sont réparties dans les deux sections (Archilathyrus Taub. et Orobus L.) et dans plusieurs groupes d'Archilathyrus, on peut penser à la présence générale de bornésitol dans le genre *Lathyrus*.

2. *Rhamnacées.* — L'épuisement par l'acétone d'une poudre sèche de

feuilles de *Rhamnus utilis* ayant fourni une cristallisation de bornésitol, je me suis proposé de rechercher ce cyclitol dans d'autres espèces et genres de la même famille.

Les 21 *Rhamnus* examinés se classent comme suit :

1° Eurhamnus Dipp. : Sect. Cervispina Mœnch : *R. cathartica* L.; *R. davurica* Pall.; *R. nipponica* Makino; *R. japonica* Maxim.; *R. utilis* Dcne; *R. saxatilis* Jacq.; *R. infectoria* L.; *R. tinctoria* Waldst. et Kit.; *R. spathulæfolia* Fisch. et Mey.; *R. Erythroxylon* Pall. — Sect. Espinosa K. Koch : *R. imeretina* Kirchn.; *R. libanotica* Boiss.; *R. fallax* Boiss.; *R. alnifolia* L'Hérit.; *R. Alaternus* L.; *R. hybrida* L'Hérit. var. *Billardi* Dipp.

2° Frangula Dipp. : *R. californica* Eschsch.; *R. rupestris* Scop.; *R. Frangula* L.; *R. caroliniana* Walt.; *R. crenata* Sieb. et Zucc.

Le *l*-bornésitol a été isolé des feuilles de toutes ces espèces. Son obtention est facile, mais les rendements ne dépassent pas 0,15 pour 100 g sec. Les rameaux de trois espèces examinées (*R. spathulæfolia, R. Alaternus, R. Frangula*) en ont également fourni. Ainsi, le *l*-bornésitol apparaît comme un élément constant de la biochimie des *Rhamnus*; il établit une liaison entre des deux sous-genres, il met un point commun entre les espèces européennes, asiatiques et américaines.

La même recherche a été étendue à neuf autres Rhamnacées : *Paliurus spina-Christi* Mill.; *Zizyphus Jujuba* Mill.; *Berchemia racemosa* Sieb. et Zucc.; *Hovenia dulcis* Thunb.; *Ceanothus americanus* L.; *C. cœruleus* Lag.; *C. Delilianus* Spach (Gloire de Versailles); *Phylica ericoides* L.; *Colletia cruciata* Hook. Seul, le *Berchemia* a fourni du bornésitol (rendement très faible).

Enfin, quelques plantes appartenant à des familles voisines des Rhamnacées ont également été examinées : Vitacées (*Vitis, Ampelopsis, Parthenocissus*), Célastracées (*Evonymus, Celastrus, Elæodendron*), Staphyléacées (*Staphylea*). Le bornésitol n'a été rencontré dans aucune d'elles. Toutes les Célastracées ont fourni du dulcitol.

3. *Borraginacées.* — La présence de bornésitol chez les Borraginacées m'a été révélée par une cristallisation dans la liqueur acétonique d'épuisement d'*Echium vulgare.* Il importait de rechercher ce cyclitol dans les plantes voisines.

La méthode d'extraction a été appliquée aux tiges feuillées des 31 espèces suivantes (genres classés selon Engler) :

1° Ehretioideæ : *Ehretia Dicksoni* Hance; *E. macrophylla* Wall.; *E. thyrsiflora* Nakai;

2° Heliotropioideæ : *Tournefortia heliotropioides* Hook.; *Heliotropium peruvianum* L.;

3° Borraginoideæ : *Caccinia glauca* Savi; *Cynoglossum creticum* Mill.; *C. officinale* L.; *Lindelofia spectabilis* Lehm.; *Solenanthus apenninus*

Hohen.; *Symphytum asperrimum* Donn; *S. officinale* L.; *Borrago laxiflora* Willd.; *B. officinalis* L.; *B. Trabutii* Maire; *Anchusa italica* Retz; *A. myosotidiflora* Lehm.; *A. ochroleuca* Bieb.; *A. officinalis* L.; *Lycopsis arvensis* L.; *Pulmonaria angustifolia* L.; *P. officinalis* L.; *Myosotis alpestris* F. W. Schmidt; *M. hispida* Schlecht.; *M. intermedia* Link; *Lithospermum officinale* L.; *Onosma stellulatum* Waldst. et Kit.; *Cerinthe major* L.; *C. minor* L.; *Echium rosulatum* Lange; *E. vulgare* L.

Le *l*-bornésitol a été isolé de toutes les Borraginoideæ, à l'exception de *Caccinia glauca* et *Borrago laxiflora* (soit 24 espèces). Les Ehretioideæ et Heliotropioideæ n'en ont pas fourni. Les rendements sont toujours faibles : maximum 0,12 % avec *Pulmonaria angustifolia*, moins de 0,04 avec la plupart des autres espèces. L'extraction est plus difficile que pour les *Rhamnus* : la présence de nitrate de potassium nécessite parfois des cristallisations fractionnées, triages de cristaux, acétylations, etc.

La même recherche a été effectuée sur les tiges feuillées de 29 espèces appartenant à des familles voisines des Borraginacées et rangées comme elle dans le groupe des Tubifloræ (Engler) :

Convolvulacées (*Convolvulus, Ipomœa*), Polémoniacées (*Cobæa, Phlox*), Hydrophyllacées (*Hydrophyllum*), Verbénacées (*Verbena, Vitex, Clerodendron*), Labiées (*Teucrium, Scutellaria, Lavandula, Glechoma, Lamium, Ballota, Salvia, Coleus*), Solanacées (*Lycium, Solanum, Datura, Petunia*), Scrophulariacées (*Verbascum, Linaria, Scrophularia, Pentstemon, Paulownia, Veronica, Digitalis*), Bignoniacées (*Bignonia, Campsis*).

Le bornésitol n'a été rencontré dans aucune de ces plantes. Dans l'état actuel de nos connaissances, la sous-famille des Borraginoideæ constitue donc un groupe isolé d'espèces à *l*-bornésitol, situé parmi des familles qui semblent en être dépourvues.

Ainsi, le *l*-bornésitol pourrait être plus répandu chez les végétaux que son énantiomorphe dextrogyre; comme les autres éthers méthyliques des inositols, il caractérise des groupes botaniques plus ou moins étendus et bien délimités.

En résumé, le *l*-bornésitol a été isolé à l'état cristallisé de quatre espèces de Légumineuses (*Lathyrus*), de 22 Rhamnacées (genres *Rhamnus* et *Berchemia*), de 24 Borraginacées (13 genres de Borraginoideæ).

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 983.

(2) S. Bien et D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3189.

(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1913.

(4) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Corrélation entre la croissance de la coquille d'un Prosobranche* (Rissoa parva *Da Costa*) *et le développement des organes internes*. Note de Mme **Gilda Gostan**, présentée par M. Louis Fage.

Au cours du développement de *Rissoa parva*, la coquille subit des modifications morphologiques permettant de définir quatre phases de croissance. Ces modifications sont-elles liées à des étapes dans le développement des organes internes, et en particulier à la formation de l'appareil génital?

La fin de la croissance de la coquille de *Rissoa parva* est marquée par la formation d'une côte très épaisse et beaucoup plus large que les précédentes, la côte terminale. Ce phénomène de terminalisation est commun chez les Prosobranches [P. Drach (1)].

D'autres modifications morphologiques liées à l'âge de l'animal se manifestent au cours de la croissance de la coquille. Elles sont particulièrement nettes dans l'espèce étudiée : c'est ainsi que la coquille ne porte pas de côtes chez les jeunes individus (étape I). Au moment de l'apparition des premières côtes, les bords extérieur et supérieur du péristome (opposés à la columelle) se rejoignent en formant un angle dièdre (étape II). Plus tard, les côtes devenant plus hautes et plus épaisses, cet angle s'arrondit (étape III). La terminalisation constitue la quatrième étape de croissance de la coquille.

Ces quatre phases morphologiques étant définies, il est logique de se demander si l'on peut les mettre en parallèle avec des périodes distinctes de l'organogenèse. Il était particulièrement intéressant de choisir comme élément de comparaison l'évolution de l'appareil génital, échelonnée sur une longue fraction du développement total.

La petitesse des échantillons a obligé à recourir à la double inclusion gélose-paraffine. Les animaux sont fixés au Helly et les coupes colorées au Masson ou à l'azan.

La structure de l'appareil génital me conduit à situer cette espèce dans le premier des deux groupes évolutifs définis par Johansson (2), groupe comprenant les espèces *Rissoa violacea*, *Rissoa membranacea*, et caractérisé par : 1° un élargissement de l'oviducte entre les glandes inférieure (glande de la capsule) et supérieure de ce conduit; 2° l'absence de prostate typique; 3° la présence d'un épithélium glandulaire au niveau du pénis.

Il faut toutefois noter un caractère commun à *Rissoa parva* et *Rissoa inconspicua* (qui appartient, avec *Alvania punctura*, au deuxième groupe évolutif de Johansson) : la disposition des spermatozoïdes dans le réceptacle séminal (cæcum supérieur de l'oviducte selon la terminologie de Johansson). Les spermatozoïdes sont piqués de manière régulière dans les cellules de la paroi du réceptacle séminal, le flagelle dirigé vers la lumière.

Cette disposition se retrouve chez les Littorinidés [Linke ([3])] et chez une famille plus éloignée, les Muricidés [V. Fretter ([4])].

Les différents organes de l'appareil génital apparaissent dans l'ordre suivant. A l'étape II (péristome anguleux), la gonade indifférenciée est généralement représentée par un mince cordon situé le long de la glande digestive du côté columellaire. Le gonoducte forme également un cordon plein.

Au passage II-III (arrondissement du péristome), la gonade est organisée en lobes. Le gonoducte se creuse en un conduit à paroi mince.

A partir du « stade » III, le sexe est reconnaissable :

1. Le tractus génital mâle se différencie d'arrière en avant. Toutefois le pénis se forme avant que soient constituées la vésicule et la gouttière séminales. Il a d'abord l'aspect d'une sorte de tentacule cylindrique arrondi distalement. Par la suite, il s'aplatit et se prolonge par une pointe latérale effilée. Le canal déférent, développé à partir du gonoducte indifférencié, se prolonge à l'intérieur du pénis et se termine au bas de cette pointe. Les glandes de la paroi du canal déférent sont différenciées tardivement, à la fin de la phase III. La vésicule séminale constitue une simple dilatation du spermiducte. Sa formation est contemporaine du creusement de la gouttière séminale qui va rejoindre le canal déférent à l'intérieur du pénis. L'ordre d'apparition et de différenciation des organes de l'appareil mâle est : 1° testicule et spermiducte proximal; 2° pénis musculeux, sans canal déférent; 3° vésicule séminale; 4° gouttière séminale et canal déférent à l'intérieur du pénis; 5° glandes du pénis. La maturité sexuelle est acquise au cours de la phase III.

2. La mise en place et le développement des ébauches des glandes annexes de l'oviducte s'effectuent au cours de la phase III. La glande de la capsule est la première différenciée. Apparaissent ensuite le réceptacle séminal et son conduit, et, en dernier lieu, la glande supérieure de l'oviducte. Comme chez les mâles, certains individus ont atteint à ce stade leur maturité et sont même fécondés. Ces femelles adultes ne sont reconnaissables à l'examen macroscopique que si la glande de la capsule est à son maximum de développement. Elle est alors visible à la partie antérieure de l'animal, sous la forme d'une masse blanche, opaque et volumineuse.

3. A l'opposé de cette accélération dans le développement de l'appareil génital, quelques animaux en phase III montrent un développement sexuel comparable à celui de la majorité des II, c'est-à-dire une gonade indifférenciée. Tous les animaux atteignant la phase IV sont pourvus d'un appareil reproducteur complet.

Les faits précédents conduisent à se demander si l'étape morphologique atteinte dans la croissance de la coquille permet d'estimer exactement

le degré de développement sexuel de l'animal. La terminalisation correspond toujours à des adultes, et la phase II comprend exclusivement des jeunes sexuellement indifférenciés. Mais, d'autre part, la différenciation sexuelle et l'organogenèse de l'appareil génital pouvant s'effectuer entièrement au cours du stade III, la seule diagnose de celui-ci sans subdivision plus avancée rend impossible cette estimation. Le parallélisme entre le développement de l'appareil reproducteur et les modifications morphologiques de la coquille apparaît d'ordre statistique. Inversement, à un même degré de différenciation de l'appareil génital ne correspond pas toujours la même phase de croissance de la coquille. Les animaux à développement génital retardé ont été récoltés en août. Ceci suggère que les facteurs saisonniers (température) exercent des effets différents sur la croissance somatique et l'organogenèse génitale, effets en cours d'étude.

(1) *Proceeding XIVth Int. Congress Zool.*, Copenhagen, 1953, Publ., Copenhagen, 1956.
(2) *Zool. Bidr. Uppsala*, 18, 1939, p. 287-396, *pl.* I-XI.
(3) *Wiss. Meeresuntersuch. Abt. Helgoland* (N. F.), 19, n° 5, 1933, p. 1-60, *pl.* I-VIII.
(4) *J. Mar. Biol. Ass. Plymouth*, 25, n° 1, 1943, p. 173-211.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Facteurs de la morphogenèse chez un Hydraire polymorphe,* Hydractinia echinata *Flem.* Note de M. **Claude Cazaux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'habitat de l'Hydraire *Hydractinia echinata* Flem. est presque toujours constitué par des coquilles de Gastéropodes habitées par des Pagures; c'est très exceptionnellement (Hartlaub, 1894; Defretin et Rey, 1926) qu'il tapisse certains substrats (dalles rocheuses, coquilles de moules) soumis, dans l'horizon mésolittoral, à de violents courants. La quasi-constance de cette association, le polymorphisme de l'Hydraire et, en particulier, la stricte localisation, en bordure du péristome, des dactylozoïdes « défenseurs de la colonie », ont très généralement conduit à y voir une manifestation de symbiose, de commensalisme, ou de mutualisme : l'association serait motivée, et donc explicable, par le bénéfice qu'en retireraient les deux partenaires.

Les expériences suivantes permettent de donner de cette association une explication fondée, non sur ses hypothétiques conséquences éthologiques, mais sur les facteurs physiologiques nécessaires et suffisants à sa réalisation.

1° Élevées dans un cristallisoir à l'abri de tout courant d'eau, les planulas d'Hydractinie dégénèrent immanquablement en peu de jours. Soumises à

un fort courant d'eau, au contraire, elles se fixent au substrat et, si celui-ci est calcaire (fragment de coquille), y poursuivent leur développement; la fixation ne se maintient pas sur substrat siliceux (verre) ou ligneux. En eau stagnante, les larves se fixent et se développent sur des substrats adéquats, à condition qu'ils soient animés de mouvements de translation suffisants : coquilles vides et nues, remorquées par un Pagure ou collées au sommet d'une tigelle fixée sur le toit d'une coquille pagurisée; fragment de coquille attaché, soit à la carapace d'une Crevette ou d'un Crabe (dont la mue arrête cependant prématurément le développement de l'Hydraire), soit aux ailes d'un moulinet lui faisant exécuter un tour de 1,50 m/mn. Le résultat est négatif avec des Gastéropodes (*Littorina* ou *Ocinebra*), dont les déplacements sont trop lents.

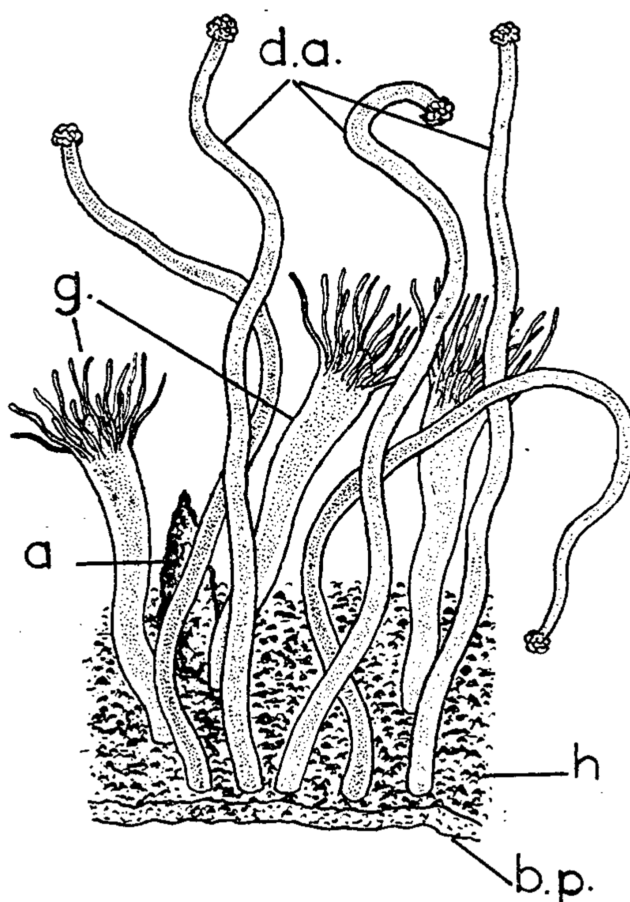


Fig. 1. — Développement de dactylozoïdes atypiques sous l'influence d'un frottement expérimental. *a*, acanthozoïde; *b. p.*, bord péristomien; *d. a.*, dactylozoïdes atypiques; *h*, hydrorhize.

En conclusion, la quasi-constance de l'association de l'Hydractinie avec un Pagure tient au fait que, sauf circonstances exceptionnelles, seule une coquille pagurisée offre, dans la nature, les conditions physiologiques requises pour le développement de l'Hydraire. La spécificité du Pagure tient, de son côté, probablement à sa tolérance à l'égard de l'Hydractinie : les *Clibanarius*, par exemple, n'acceptent jamais de se loger dans une coquille recouverte d'*Hydractinia* et, contraints de s'y engager, s'en échappent aussitôt.

2° La présence de dactylozoïdes est liée à celle du Pagure. Après son extraction, ils commencent rapidement à dégénérer et disparaissent complètement en environ 15 jours, même lorsque la colonie est soumise à

un fort courant d'eau; les autres zoïdes, poursuivant leur développement normal, envahissent l'intérieur de la coquille par le péristome. Si l'on introduit alors un Pagure, au bout de deux jours les gastro- et gonozoïdes disparaissent de l'intérieur de la coquille et en trois semaines la bordure se garnit de nouveaux dactylozoïdes. Si l'on fore dans la coquille des trous ou des échancrures, ou si l'on transplante des fragments de coquille recouverts de polypes, à des niveaux différents, on obtient toujours la différenciation de dactylozoïdes dans toutes les régions et conditions où l'hydrorhize morphogénétique est soumise au frottement du Pagure. On peut, après extraction du Pagure et disparition subséquente des dactylozoïdes, remplacer le Crustacé par un dispositif mécanique réalisé par un bouchon bien calibré, qui effectue, à l'entrée de la coquille, des mouvements rythmiques de frottement. Après trois semaines se développe, sur le rebord péristomien, une rangée de zoïdes allongés et astomes, dépourvus de tentacules. Ils diffèrent des dactylozoïdes typiques par leur silhouette (*fig.* 1), l'absence des mouvements caractéristiques d'enroulement et de détente, mais présentent les mêmes particularités significatives de leur cnidome. Ce sont des dactylozoïdes, mais atypiques, comme l'étaient les facteurs de leur morphogenèse, dont la nature « épigénétique », signalée par Daniaud (1951), est ainsi confirmée et précisée.

En conclusion : non seulement l'installation et l'évolution de l'Hydractinie, mais aussi (au moins en partie) le polymorphisme de cet Hydraire sont étroitement liés aux conditions écologiques propres aux coquilles de Mollusques habitées par certains Pagures. Il est possible de donner de l'association Pagure-Hydractinie une explication rationnelle fondée sur l'intervention de facteurs causaux immédiats, sans faire appel à aucune considération hypothétique relative à l'éventuelle utilité de cette association.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET CYTOCHIMIE. — *Dosages cytophotométriques d'acides désoxyribonucléiques dans des cellules somatiques traitées vivantes par de la désoxyribonucléase neutre.* Note de M. **Maurice Chèvremont**, Mme **Simone Chèvremont-Comhaire** et M. **Edgard Baeckeland**, présentée par M. Robert Courrier.

Des dosages cytophotométriques sont effectués après réaction de Feulgen, sur des noyaux individuels de cultures de tissus traitées vivantes par de la désoxyribonucléase neutre. Certaines précautions techniques doivent être prises. La teneur en ADN des noyaux en repos n'est pas modifiée. Alors que l'activité mitotique est très diminuée ou presque nulle, une certaine synthèse, préprophasique, d'ADN continue cependant à se produire.

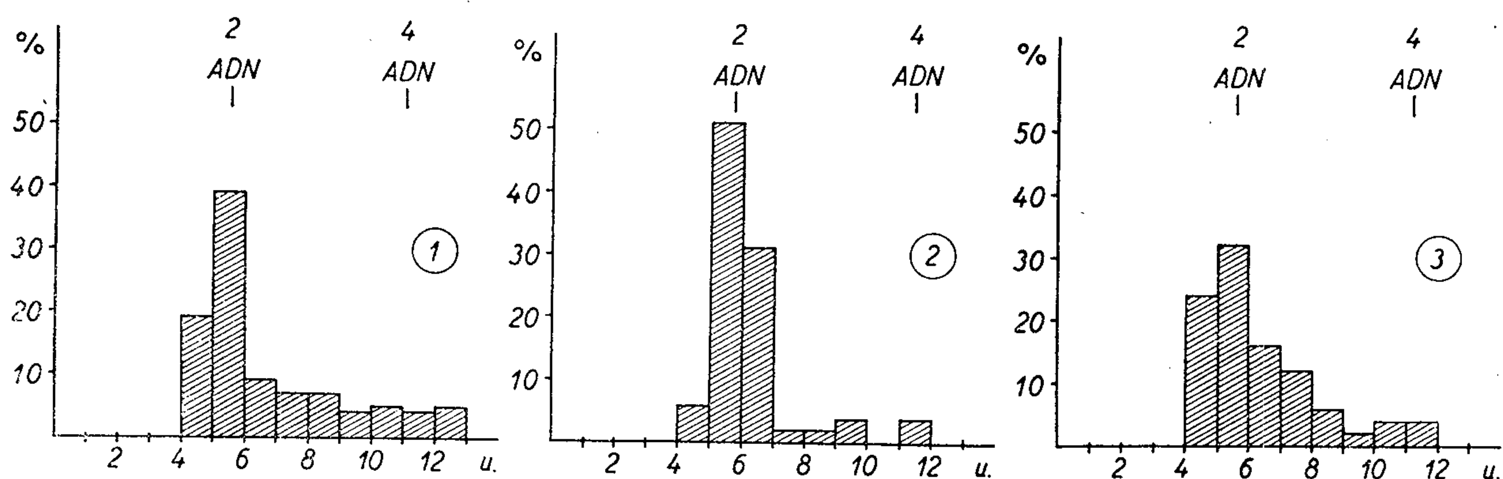
Dans une Note précédente [1], nous nous sommes occupés des modifications quantitatives que subissent les acides désoxyribonucléiques dans des cultures de tissus traitées vivantes par une désoxyribonucléase acide. Continuant les recherches entreprises par deux d'entre nous [2], [3], nous avons dosé par la même méthode cytophotométrique les acides désoxyribonucléiques (ADN), tels qu'ils sont mis en évidence par la technique de Feulgen, dans des cultures de tissus traitées vivantes par de la désoxyribonucléase neutre. L'enzyme cristallisée, de marque GBI ou Worthington, est dissoute au moment de l'emploi dans du liquide de Tyrode et ajoutée, dès l'explantation, au milieu de culture à la concentration finale de 1/400 à 1/1600 (fibroblastes et myoblastes d'embryons de Poulet). Plus ou moins fortement selon la concentration, la désoxyribonucléase (DNase) neutre, on le sait [2], [3], modifie le chondriome et inhibe la mitose. Les cultures, âgées le plus souvent de 48 h, parfois de 34, sont fixées aux vapeurs d'acide osmique (45 s), puis par l'alcool éthylique à 80°. Au total, les dosages d'ADN ont été effectués sur 902 cellules (noyaux d'aspect intercinétique, mesurés individuellement), dans quatre séries d'expériences.

Dans une *première expérience*, non seulement les pourcentages de valeurs dites tétraploïdes [4] dans les cultures traitées étaient inférieurs à ceux des témoins, mais il paraissait aussi y avoir une diminution nette de la valeur diploïde en ADN, qui passait d'une valeur moyenne de 5,1 (unités arbitraires) chez les témoins à 3,2 pour une action modérée de l'enzyme (concentration de 1/900) et qui, pour une action intense (1/600), était abaissée davantage encore, devenant même indosable dans le tiers des noyaux. Pour 1/400, les ADN étaient pratiquement indosables dans tous les noyaux. Au contraire, dans une *deuxième expérience*, la valeur diploïde n'a pas paru statistiquement modifiée (dans les cultures traitées à 1/400, 1/600 ou 1/900, par rapport aux cultures témoins faites et fixées en même temps).

Cette divergence nous paraît attribuable à une action « secondaire » de la désoxyribonucléase neutre se produisant dans certains cas. Nous avons recherché s'il est possible que l'enzyme agisse non seulement sur les cellules vivantes, mais continue à exercer ses effets pendant la fixation et surtout après celle-ci. Pour contrôler cette hypothèse, nous avons ajouté à des cultures normales âgées de deux jours un caillot supplémentaire contenant de la DNase neutre (concentrations de 1/400 et 1/1000) ou encore avons accolé, pendant le séjour dans l'alcool à 80°, des cultures normales à des cultures dont le milieu contenait de la DNase. Dans ces conditions, approximativement dans la moitié des cas, l'intensité de la réaction de Feulgen était nettement diminuée dans les cultures « normales » (c'est-à-dire à milieu sans DNase à l'origine); cette action de l'enzyme est évidemment analogue à celle, bien connue, qu'elle exerce sur les cellules fixées, dans le

« test à la DNase ». Malgré l'acide osmique et l'alcool éthylique, l'enzyme peut donc rester active.

C'est pourquoi nous avons essayé, d'une part, de réduire les temps (durée des intervalles entre la fixation et la réaction de Feulgen, puis entre celle-ci et les dosages) et, d'autre part, d'inactiver l'enzyme, dans la culture après la mort des cellules, par du fluorure de sodium, lequel, en tubes, est connu pour inhiber la DNase neutre ([5]). Le fluorure a été ajouté à l'alcool éthylique à 80° (concentration finale de 0,1 M). Deux expériences ont ainsi été réalisées (exp. III et IV). Elles montrent toutes deux que la



Histogrammes des teneurs en ADN de noyaux intercinétiques sous l'influence de la DNase neutre.
En abscisses : la quantité d'ADN exprimée en unités arbitraires; en ordonnées : fréquence en pour-cent des différentes classes de valeurs. En 1 : cultures témoins; 99 noyaux mesurés, 50 dans une culture traitée secondairement par du fluorure de sodium, 49 dans une autre non traitée. En 2 : cultures traitées vivantes par de la DNase neutre à 1/400; 49 noyaux mesurés. En 3 : cultures traitées vivantes par de la DNase neutre à 1/800; 50 noyaux mesurés. Cultures âgées de 34 h, appartenant toutes à la même série.

valeur diploïde des noyaux en repos n'est pas modifiée. Par contre, aux fortes concentrations, la fréquence des noyaux d'aspect intercinétique ayant une valeur « tétraploïde » en ADN diminue sous l'action de la DNase neutre, mais elle reste cependant assez élevée, alors que la fréquence mitotique est très diminuée ou devient presque nulle.

	Cultures témoins.	Cultures traitées par DNase neutre. $\frac{1}{400}$.	$\frac{1}{800}$.	$\frac{1}{1\,600}$.
Largeur moyenne de la zone d'émigration (μ)........	731 666	195	260 195 (*)	455 (*)
Index mitotique (‰)......	18 20	très faible	1 3 (*)	7 (*)
% de valeurs « tétraploïdes » d'ADN.................	28,6 18	10	14 12 (*)	24,5 (*)

Les histogrammes et le tableau ci-joints rapportent, plus en détail et à titre d'exemple, une partie des résultats de l'expérience IV (cultures

âgées de 34 h). Dans le cas des cultures témoins, les chiffres sont donnés dans le tableau pour deux cultures, l'une traitée secondairement par le fluorure (chiffres supérieurs de chaque case) ([6]), l'autre pas; dans l'histogramme, les chiffres pour ces deux cultures ont été réunis, les résultats étant d'ailleurs équivalents. Les valeurs des histogrammes et du tableau correspondent aux mêmes cultures [les valeurs marquées (*) ne sont toutefois pas reprises dans l'histogramme].

Ajoutons enfin qu'aucune des cultures de ces diverses expériences n'a révélé de chondriosomes modifiés présentant une réaction de Feulgen positive, comme nous l'avons observé avec une DNase acide [([1]) à ([3])].

([1]) E. BAECKELAND, S. et M. CHÈVREMONT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2390.

([2]) M. et S. CHÈVREMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1621-1623.

([3]) M. et S. CHÈVREMONT, *Quad. Anat. prat.* (*Napoli*), série XII, 1957, p. 81-91.

([4]) C'est-à-dire correspondant à des valeurs dépassant la valeur diploïde de 50 à 100%. Rappelons que dans les cellules normales des types étudiés ici, ces nombres concernent les noyaux en train de se préparer à la mitose (synthèse préprophasique d'ADN).

([5]) O. T. AVERY, C. M. MAC LEOD et M. MAC CARTY, *J. exper. Med.*, 79, 1944, p. 137.

([6]) A cette occasion, nous croyons devoir souligner l'utilité, sinon la nécessité, qu'il y a à confronter les résultats des dosages d'ADN dans les noyaux intercinétiques et l'index mitotique de la même préparation et, pour ce qui concerne les cultures de tenir compte éventuellement aussi de la zone d'émigration (étendue et caractères; âge de la culture).

(*Institut d'Histologie et Centre anticancéreux, Université de Liège.*)

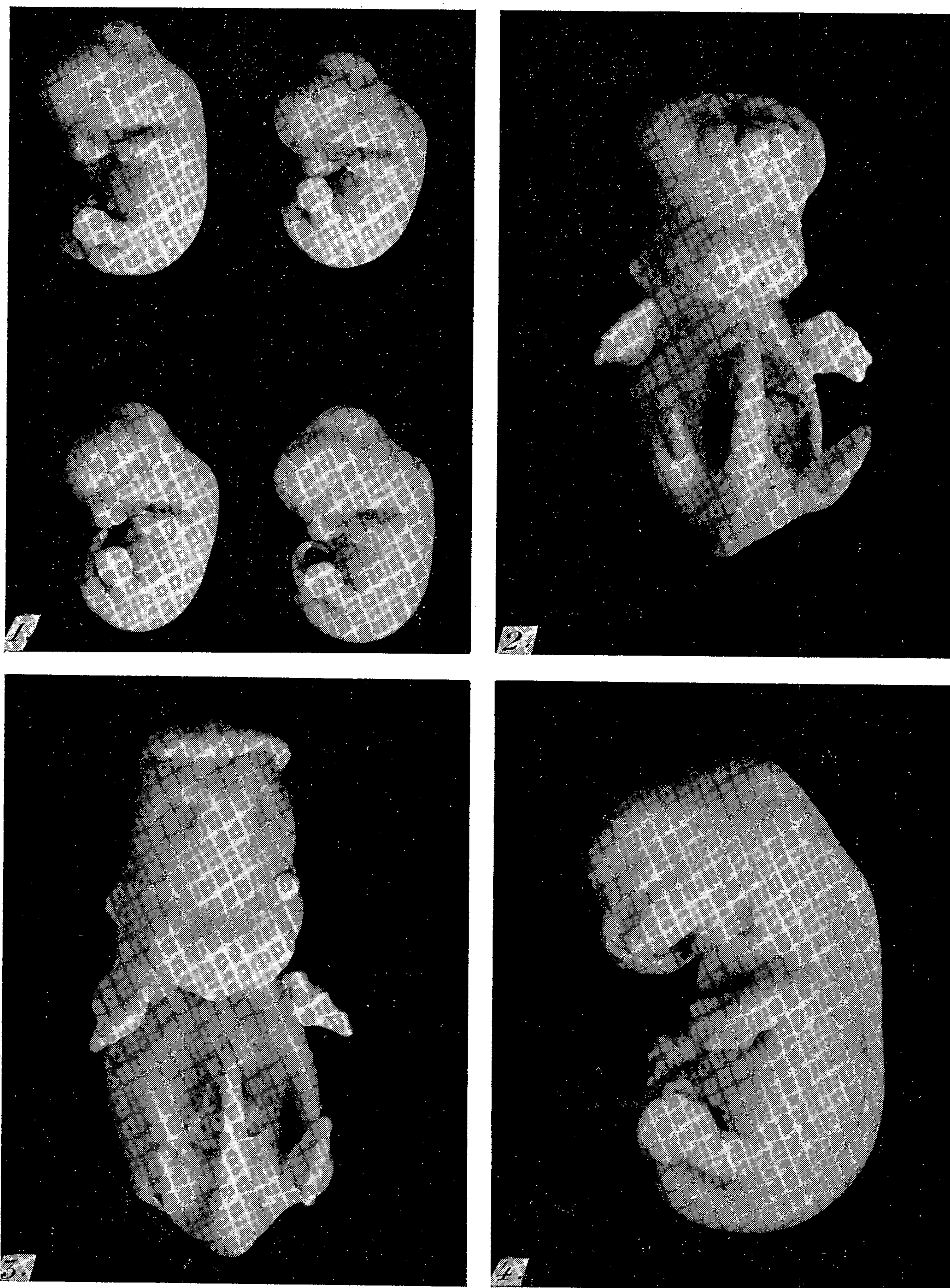
EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'activité tératogène chez le Rat de l'actinomycine* D. Note de M. **HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS** et Mme **LUCETTE MERCIER-PAROT**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection intrapéritonéale de 10 µg d'actinomycine D les 7e, 8e et 9e jours de la gestation provoque chez la Ratte 30% d'avortements et des anomalies fœtales. Parmi les fœtus vivants, 28% présentent des malformations apparentes.

Il a été montré que parmi les substances utilisées en thérapeutique humaine, certaines peuvent troubler le développement fœtal et provoquer des malformations. C'est le cas notamment de plusieurs antimitotiques préconisés dans le traitement des tumeurs malignes ([1]).

Poursuivant l'étude de ces corps nous avons été amené à examiner l'action de l'actinomycine D ([2]). C'est un antibiotique répondant à la formule $C_{60}H_{76}O_{15}N_{12}\,3\,H_2O$ ([3]). Il s'agit d'une substance très intéressante qui est douée non seulement d'un fort pouvoir antimicrobien ([4]) mais aussi d'une action cytotoxique et antitumorale ([5]). Les essais cliniques

ont révélé son efficacité remarquable dans le traitement de plusieurs variétés de tumeurs malignes de l'enfant et de l'adulte.



Malformations provoquées par l'actinomycine D, fœtus de 16 jours.

Fig. 1. — *En haut et à gauche :* témoins. Les trois autres fœtus présentent des microphtalmies de degrés variés.

Fig. 2 et 3. — Deux types d'exencéphalie accompagnée d'anomalies oculaires.

Fig. 4. — Maxillaire inférieur réduit à un simple bourgeon et anophtalmie.

Ce sont précisément les propriétés cytotoxiques et antimitotiques de l'actinomycine qui nous ont incités à examiner son influence sur les phénomènes de croissance normale et en particulier sur le développement embryonnaire du Rat.

Nos expériences ont porté sur 32 rattes Wistar adultes d'un poids moyen de 200 g. Toutes étaient primipares et leur cycle œstral a été suivi durant les 15 jours qui précédèrent l'accouplement. Les animaux ont été divisés en deux lots, l'un de 6 rattes a servi de témoin, l'autre de 26 animaux fut traité par l'actinomycine D. Celle-ci en solution aqueuse, a été injectée par voie intrapéritonéale, les 7e, 8e et 9e jours de la gestation à la dose quotidienne de 10 μg par animal. La date de la découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation. Les frottis vaginaux quotidiens sont continués jusqu'au sacrifice des animaux.

L'administration de cet antibiotique a une influence nocive sur la gestation et le développement fœtal. Sur les 26 rattes traitées 7, soit 26 %, ont avorté entre le 10e et le 14e jour. Les autres femelles sacrifiées le 16e jour de la gestation eurent 121 embryons vivants et 47 nodules de résorption. Les six femelles témoins, examinées dans les mêmes conditions, donnèrent 53 fœtus vivants et aucun nodule de résorption. Le nombre moyen des fœtus par portée se trouve donc réduit de 30 % chez les animaux traités par l'actinomycine.

Mais l'action la plus marquante de l'actinomycine réside incontestablement dans son activité tératogène. En effet, 24 fœtus, soit 28 %, présentent des malformations apparentes. Elles intéressent, par ordre de fréquence : les yeux, le système nerveux et le squelette facial (*fig.*).

Les anomalies oculaires consistent en anophtalmies et microphtalmies uni ou bilatérales. Les atteintes du sytème nerveux se traduisent par des exencéphalies plus ou moins étendues. Le développement du squelette facial est profondément altéré. On observe des colobomes de la face ou des becs de lièvre et des raccourcissements du maxillaire inférieur pouvant aller jusqu'à son absence. Souvent plusieurs lésions coexistent chez un même fœtus, microphtalmie, exencéphalie et bec de lièvre. Dans un cas l'atteinte du squelette facial est telle que le museau fait totalement défaut. Plusieurs fœtus eurent aussi des lésions cardiaques apparentes notamment des exocardies.

Ainsi l'actinomycine lorsqu'elle est administrée à faible dose, dose même inférieure à celle utilisée en clinique, perturbe la gestation de la ratte et arrête ou altère dans un fort pourcentage de cas le développement fœtal. Le pouvoir tératogène de cette substance est important et capable d'affecter tous les tissus.

Sans préjuger du mécanisme d'action de l'actinomycine, les résultats

rapportés ici suggèrent son passage transplacentaire. Il apparaît également que l'actinomycine qui inhibe la croissance tumorale peut aussi affecter les phénomènes de croissance normale et provoquer ainsi des troubles graves du développement embryonnaire du Rat.

(1) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 152.
(2) Fourni par « Public Health service Bethesda ».
(3) E. BULLOCK et A. W. JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 3280, 1957, p. 5.
(4) I. J. SLOTNICK, *Antibiotics and Chemotherapy*, 7, 1957, p. 387.
(5) L. H. PUGH, E. KATZ et S. A. WAKSMAN, *J. Bact.*, 72, 1956, p. 660.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Dissociation des effets de l'héparine.* Note (*) de MM. **LÉON VELLUZ, CYRILLE PLOTKA** et **GÉRARD NOMINÉ**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Deux arylamides de la N-désulfohéparine ayant perdu toute activité anticoagulante appréciable conservent néanmoins les propriétés clarifiantes du principe naturel.

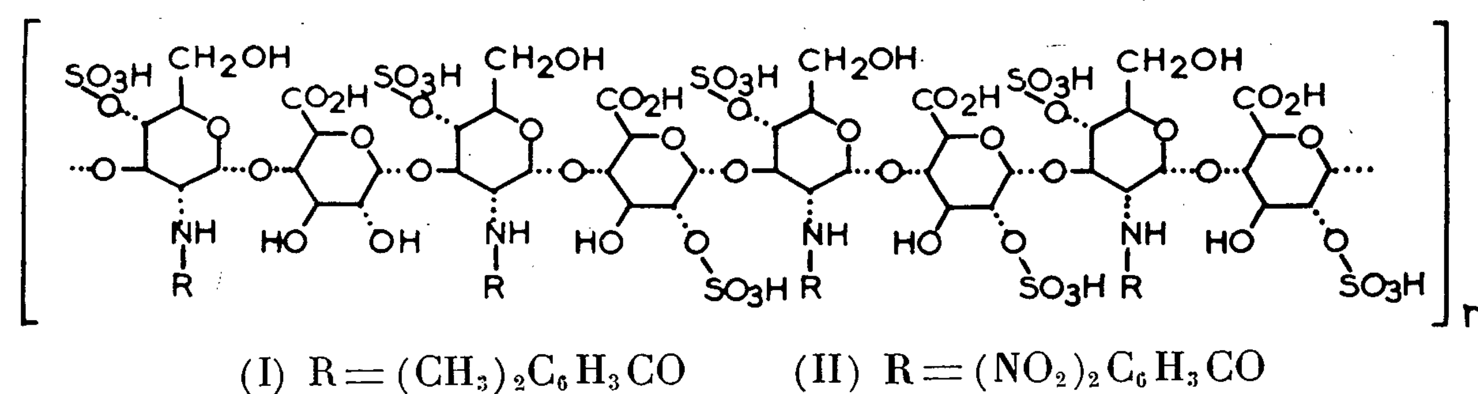
Nous avons soumis aux essais biologiques les nouveaux dérivés de l'héparine récemment obtenus dans notre laboratoire et décrits sous le nom d'*héparides* (1). Aux groupes sulfuriques liés à l'azote de l'héparine, on a substitué différents restes acides, notamment des groupes aroyles. Il s'agit des produits de condensation de différents chlorures d'acides sur les fonctions aminées de la N-désulfohéparine.

Les résultats obtenus avec ces substances démontrent la possibilité de dissocier les deux effets de l'héparine : l'effet anticoagulant et l'action clarifiante sur le plasma hyperlipémique.

L'activité anticoagulante a été déterminée sur le plasma de bœuf par l'une des méthodes usuelles (2). Pour plusieurs produits administrés en injection intraveineuse, nous avons mesuré le temps de coagulation du sang total, chez le Lapin. Pour l'effet clarifiant, on a opéré sur le Chien, le Lapin ou le Rat. Différentes doses des corps étudiés, entre 10 mg et 50 μg/kg, ont été injectées par voie veineuse. Le sang recueilli sur anticoagulant a été prélevé 15, 30 et 60 mn après l'injection et centrifugé. Le pouvoir clarifiant du plasma est déterminé sur un substrat artificiel à base de jaune d'œuf (3), dont 1 ml à 37° est mélangé à des quantités de plasma variant de 0,1 à 0,5 ml. La turbidité du mélange est lue aussitôt sur photomètre. On prolonge la durée d'incubation pendant 2 h et observe la diminution de turbidité toutes les 10 ou 15 mn, puis à intervalles plus éloignés.

Nous avons déjà signalé (1) que la N-désulfohéparine ou héparamine

avait perdu toute propriété anticoagulante et n'exerçait qu'une action clarifiante très faible. Parmi les héparides soumis aux essais, deux ont retenu notre attention, les N-(3.5-diméthylbenzoyl) et N-(3.5-dinitrobenzoyl) héparamines, (I), (II). Ces dérivés titrent environ 10 unités anticoagulantes, c'est-à-dire moins du dixième de l'héparine initiale. Mais leur titre antilipémique avoisine 130 unités au milligramme ([4]), valeur presque



(I) $R = (CH_3)_2C_6H_3CO$ (II) $R = (NO_2)_2C_6H_3CO$

identique à celle qu'on observe pour l'héparine (140-150). L'activité clarifiante des produits a été encore déterminée par injection au Chien, prélèvement du plasma après 15 mn et comparaison avec le plasma du même animal prélevé immédiatement avant l'injection. Nous avons effectué des expériences témoins avec l'héparine aux mêmes doses. Les résultats montrent que la dose clarifiante de 50 μg/kg est liminaire aussi bien pour l'héparine que pour les deux héparides précités. De même, aux doses plus élevées, la similitude des effets antilipémiques confirme la restauration pratiquement totale de l'activité clarifiante du principe naturel.

(*) Séance du 17 novembre 1958.

([1]) L. Velluz, G. Nominé et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1521.

([2]) M. Herbain, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1221,

([3]) C. Plotka, R. Jequier et L. Velluz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1630.

([4]) Cette unité correspond au 1/150e de l'activité clarifiante d'une héparine étalon titrant 150 unités anticoagulantes au milligramme.

BIOLOGIE. — *Nature des fractions protéiques isolées par électrophorèse de zone dans le sérum de* Carcinus mænas *Leach.* Note de M. **René Frentz**, présentée par M. Louis Fage.

En 1954, l'électrophorèse sur papier nous a permis de mettre en évidence dans le sérum de *Carcinus mænas* trois fractions protéiques se caractérisant par des mobilités différentes ([1]). A défaut de critères plus valables, nous les avons désignées, à cette époque, d'après leurs positions par rapport à la ligne de départ : D, distale; I, intermédiaire; P, proximale. Des compositions analogues ont été retrouvées en 1956 par E. Zuckerkandl ([2]) chez

Maia squinado Herbst et par Y. de Haene [3] chez *Eriocheir sinensis* M. Edw., sans toutefois qu'aucun de ces auteurs n'ait signalé la présence de la fraction P.

Nos essais ultérieurs à l'aide de l'électrophorèse en gélose de Gordon [4], de l'immunoélectrophorèse en gélose de Grabar et Williams [5], ainsi que de l'électrophorèse en gel d'amidon de Smithies [6], ont pleinement confirmé l'existence de ces trois fractions. Parallèlement, nous nous sommes attaché à obtenir des précisions sur la nature chimique de chacune d'elles.

La fraction D, statistiquement la plus fréquente et la plus importante, est sans aucun doute formée par l'hémocyanine. Dès le début, nous avons, en effet, constaté que sa coloration en électrophorèse est d'autant plus intense que le sérum examiné est bleu. Ce point de vue a été confirmé par Zuckerkandl [7] chez *Maia squinado* grâce à la détection du cuivre hémocyanique. Nous avons, de plus, constaté que cette fraction n'est pas homogène. En gélose, elle se subdivise en effet en trois sous-fractions dont la plus rapide est aussi la plus importante. De même, en immunoélectrophorèse, trois arcs de précipitation distincts se forment à son niveau, ce qui révèle la présence de trois protéines immunologiquement différentes [8]. Ces faits présentent un intérêt théorique certain, car ils confirment les observations de l'École de Svedberg et Pedersen qui, par ultracentrifugation, trouvent dans l'hémocyanine de *Carcinus mænas* des constituants de poids moléculaires différents.

La fraction I est composée en grande partie de glycoprotéines. Celles-ci y ont été caractérisées par la technique de Koiw et Gronwall [9], modifiée par Fine et coll. [10]. On sait que dans cette technique les polysaccharides sont oxydés par l'acide périodique et donnent naissance à des polyaldéhydes qui recolorent en rouge le réactif de Schiff. La fraction I donne une telle coloration d'une manière intense alors que la fraction D reste inapparente. Ceci s'interprète aisément si l'on se souvient que la fraction I, toujours faible ou absente dans la période de repos du cycle d'intermue, devient de plus en plus importante à l'approche de la mue. Or, il est normal que cette dernière, qui n'est autre chose que la formation et la mise en place d'une nouvelle carapace à trame chitinoprotéique, soit précédée par l'accumulation dans l'hémolymphe des matériaux organiques qui servent à l'édifier : glycogène, glucosamine, mucopolysaccharides. Toutes ces substances sont précisément P. A. S.-positives. Il est probable que l'étude approfondie de I contribuera beaucoup à éclairer le mécanisme encore obscur de l'édification de l'exosquelette des Crustacés.

La fraction P est caractéristique des femelles en vitellogenèse, et correspond toujours à une teinte jaune ou orange de l'hémolymphe. La méthode de Swahn [11] au noir cérol B la colore fortement et révèle ainsi sa teneur en lipoprotéines. Ces dernières, véhiculées par le milieu intérieur pendant

la vitellogenèse, représentent tout simplement les matériaux nécessaires à l'édification des réserves ovulaires. La même fraction P recolore aussi le réactif de Schiff. Il est possible encore qu'il s'agisse ici de glycoprotéines, mais il nous semble plus probable que cette coloration soit due à certaines oses P. A. S.-positives contenues dans des lipides complexes.

En résumé, l'emploi de différentes méthodes d'électrophorèse de zone et de colorations électives nous a donné des renseignements intéressants quant à la nature des protéines présentes dans l'hémolymphe de *Carcinus mænas*. La nature de ces protéines concorde parfaitement avec les phases physiologiques auxquelles elles semblent liées et l'étude approfondie de chacun des groupes permettra sans doute d'éclairer la biochimie de la mue et de la vitellogenèse des Crustacés Décapodes.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1867.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 39.
(3) 4e *Colloque des protéines des liquides biologiques*, Bruges, 1956, p. 125.
(4) *Coll. Czech. Chem. Communs*, 15, 1950, p. 1.
(5) *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.
(6) *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
(7) *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 460.
(8) *XVth Intern. Congress Zool.*, 1958 (sous presse).
(9) *Scand. J. Clin. Inv.*, 4, 1952, p. 244.
(10) *Biol. Med.*, 45, 1956, p. 591.
(11) *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 1953, suppl. 9, p. 1.

BIOLOGIE. — *La régulation chromosomique dans les œufs parthénogénétiques d'*Eisenia fœtida. Note de M. **Francis André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons récemment démontré (1) l'aptitude à la parthénogenèse naturelle mais rudimentaire d'un Lombricien normalement amphigonique, *Eisenia fœtida*. Les vers appartenant à cette espèce, partiellement castrés (ablation de l'appareil génital mâle) afin d'empêcher la fécondation, engendrent des embryons parthénogénétiques qui sont haploïdes ou diploïdes suivant les cas ($n = 11$).

L'origine des embryons haploïdes s'interprète facilement à partir d'ovules ayant normalement effectué leur maturation complète, avec expulsion des deux globules polaires.

Les mitoses de segmentation sont équationnelles et les noyaux des blastomères demeurent ainsi haploïdes.

Le rétablissement éventuel de la diploïdie est un phénomène très répandu chez les formes parthénogénétiques (autorégulation chromosomique).

Nous nous proposons d'exposer ici les modalités de ce phénomène dans le cas particulier d'*Eisenia fœtida*.

Méthode d'étude. — Pour comprendre l'enchaînement des mécanismes de l'autorégulation chromosomique, nous avons dû établir une échelle des stades du développement parthénogénétique à température relativement basse (20° C), afin de mieux saisir les transitions entre les différentes étapes du développement.

La nécessité de connaître avec précision l'âge des embryons nous a amené à employer la culture des ovules vierges comme technique de parthénogenèse, de préférence à la castration partielle des géniteurs. Le prélèvement des ovules et leur mise en culture correspondent à la ponte dans les conditions naturelles, c'est-à-dire au début du développement. L'âge des embryons peut ainsi être déterminé avec suffisamment de précision.

Le milieu de culture est constitué par une solution physiologique dont l'isotonie avec les embryons parthénogénétiques est la seule caractéristique indispensable. Nous avons utilisé une solution aqueuse de glucose à 18 ‰, mais des solutions salines très variées conviennent aussi bien. Dans ce milieu simple, nous avons vérifié que jusqu'à la première division de segmentation, les embryons cultivés se développent d'une manière semblable aux embryons issus de parents partiellement castrés.

Résultats. — Les embryons cultivés, comme les germes qui sont issus de cocons non fécondés, sont haploïdes ou diploïdes suivant les cas.

Il y a deux modalités de régulation chromosomique chez *Eisenia fœtida* :

1. Le plus souvent, l'œuf n'expulse qu'un seul globule polaire.

Ce mode d'autorégulation chromosomique a été décrit chez des Insectes (Psychides, Guêpes, Curculionides) et, par Vandel, chez un Crustacé Isopode (*Trichoniscus elizabethæ*). Il existe aussi chez les Amphibiens et les Mammifères.

Nous avons constaté chez *Eisenia fœtida* la suppression de l'une des deux mitoses de maturation, les embryons n'émettant qu'un seul globule polaire. Les n tétrades que contient l'ovocyte, avant l'émission du globule polaire, se disposent à la plaque équatoriale du fuseau achromatique de l'unique division de maturation. A la télophase, le globule polaire émis reçoit n dyades, c'est-à-dire $2n$ chromatides, tandis que l'œuf en garde autant. La maturation s'arrêtant là, l'œuf est pourvu d'un nombre diploïde de chromosomes.

Ce globule polaire unique correspond-il au premier ou au deuxième globule polaire d'un œuf normal ? Deux faits inclinent à penser qu'il s'agit du deuxième globule polaire :

1° Le moment de l'expulsion du globule polaire unique coïncide toujours avec le moment de l'expulsion du deuxième globule polaire d'un

œuf témoin effectuant une maturation normale complète (3 h environ après le début du développement à la température de 20° C);

2° Dans la maturation normale d'un œuf le premier globule polaire est toujours plus petit que le second. D'autre part, tandis que les chromosomes du premier globule polaire ne reconstituent jamais un noyau mais restent amassés au sein du cytoplasme, le deuxième globule polaire possède un noyau délimité par une membrane nucléaire.

Or, le globule polaire unique des œufs effectuant une autorégulation chromosomique est toujours volumineux et pourvu d'un noyau délimité par une membrane.

2. Moins fréquemment, la régulation chromosomique s'effectue chez *Eisenia fœtida* suivant un autre mode, déjà connu chez le Bombyx du murier et chez les Amphibiens.

L'œuf parthénogénétique émet deux globules polaires mais il effectue, avant la première division de segmentation, une mitose qui n'est pas suivie de cytodiérèse. La maturation achevée, le pronucleus femelle haploïde émigre au centre de l'œuf. Il subit ensuite une mitose somatique normale qui dédouble les onze chromosomes maternels en deux groupes de onze chromatides. Mais, contrairement à ce qui se passe dans le développement normal des embryons haploïdes, cette mitose n'est pas suivie de cytodiérèse. Les deux groupes de onze chromatides se réunissent et se développent en vingt-deux chromosomes, ce qui rétablit la diploïdie.

Par la suite, les mitoses de segmentation partagent l'œuf parthénogénétique en blastomères diploïdes.

(1) F. André, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1341.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*
40, *rue Lamartine, Talence, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Les Abeilles peuvent tordre une lame de cire pour la rendre parallèle aux rayons.* Note de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons déterminé précédemment quelques facteurs qui régissent le parallélisme des rayons et signalé la manière dont les Abeilles le rétablissent s'il vient à être altéré (1). Nous avons montré en particulier que lorsqu'un fragment de rayon construit est fixé dans un plan perpendiculaire au plan des rayons voisins, les Abeilles utilisent deux techniques pour le rendre parallèle aux autres : 1° elles allongent le rayon vers le bas par des cellules dont le plan de base se rapproche de plus en plus du plan de base normal parallèle aux rayons voisins; 2° elles démolissent et reconstruisent

la base du rayon pour la remettre en position normale. A la fin du travail un observateur inexpérimenté aurait beaucoup de mal à retrouver les transformations effectuées.

Mais quelles régulations observe-t-on lorsqu'on présente aux Abeilles non plus un petit rayon, mais un fragment de cire gaufrée, en position perpendiculaire aux autres rayons ? (La cire gaufrée porte sur ses deux faces des empreintes mécaniques de la taille du fond des cellules.)

Expérience n° 1. — Au sommet d'une ruche Dadant est fixée sur une barrette de bois, entre deux cadres, un morceau de cire gaufrée de 20 mm × 98 mm, ce qui correspond à 3,5 × 20 cellules; son plan est perpendiculaire aux rayons construits voisins.

En quelques minutes, des chaînes cirières visibles du haut de la ruche, s'établissent entre la languette de cire et les rayons voisins, tandis que s'effectuent les premiers étirages des cellules; ensuite, *la feuille subit une torsion* qui amène progressivement son sommet (partie opposée à la barrette de bois) dans une position parallèle au plan des rayons voisins. La languette de cire prend ainsi la forme d'une hélice. En outre, la première rangée des cellules de sa base (partie adjacente à la barrette) se trouve déformée dans le sens vertical. C'est l'indice qu'un poids assez considérable d'Abeilles s'y est suspendu. La torsion elle-même ne peut s'expliquer que par des couples de forces créés par les tractions musculaires des Abeilles accrochées les unes aux autres, d'une part aux bords des languettes perpendiculaires, d'autre part au rayon construit le plus voisin.

Expérience n° 2. — On peut tenter de dissocier le comportement d'étirage ou de construction de celui de torsion. Il suffit d'enduire la languette de cire d'une solution très concentrée de propolis dans l'alcool, ce qui inhibe la construction (méthode de Vuillaume). On obtient alors la même torsion sans la moindre élévation des bords des alvéoles et sans le moindre développement latéral du substrat. L'indépendance relative des deux comportements, de construction et de torsion, est donc mise en évidence.

Essai de constitution d'un modèle. — Nous avons essayé, avec C. et M. Huet, de tordre nous-mêmes des lamelles de cire gaufrée à une température de 33-34° correspondant à celle de la ruche; il est à noter qu'alors la cire est très molle et malléable. Il n'existe, semble-t-il, que deux façons d'obtenir la torsion : *a.* l'application de deux tractions égales et en sens opposé, dans le plan horizontal sur chacun des deux bords verticaux de la lamelle; *b.* l'application d'*une seule* force de traction sur *un seul* bord à condition qu'un poids suffisant, à l'extrémité libre de la lamelle maintienne la parfaite verticalité du système. La déformation verticale signalée quelques lignes plus haut dans les cellules de base de la lamelle nous donnent à penser que les Abeilles utilisent sans doute la méthode *b.*

Torsion et retouches. — Si l'on essaie de tordre un rayon déjà construit,

on constate que cela est impossible sans disloquer la paroi des cellules, qui se fend en de nombreux endroits. Or, lorsqu'on introduit perpendiculairement à deux autres rayons un élément de rayon déjà construit, les Abeilles le tordent aisément, sans que les parois portent trace de rupture. On voit, par contre, de nombreuses cellules déformées dont les parois verticales forment des dièdres trop ouverts, la cellule s'aplatissant dans le sens horizontal. Ainsi donc les Abeilles doivent remédier par des retouches successives aux inévitables lésions de la paroi au cours de la torsion.

Ceci constitue un exemple de plus des régulations si précises et si complexes observées dans les constructions de divers insectes sociaux, comme les Termites [Grassé (4)], les fourmis Oecophylles [Chauvin (5)] et dans d'autres expériences chez les Abeilles elles-mêmes (Darchen, en cours de publication).

(1) *Ins. sociaux.*, **1**, 1954, p. 219-228.
(2) *Erlangen Jahr. Bienenk.*, **4**, 1926, p. 1-51 ; 1927, p. 1-32.
(3) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 820.
(4) *J. Psychol.*, 1939, p. 370-376.
(5) *Behaviour*, **4**, 1932, p. 190-201.

RADIOBIOLOGIE. — *Effets tardifs de l'irradiation totale en une ou plusieurs séances, et de l'irradiation de la région hépatique, sur les graisses neutres du foie de Cobaye.* Note (*) de Mme **Odette Lartigue**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Environ 15 semaines après l'irradiation, une surcharge glycéridique faible, diffuse et durable apparaît dans le foie de Cobaye.

Le foie est généralement considéré comme un organe radiorésistant, cependant, des modifications morphologiques y ont souvent été observées dans les heures ou les jours qui suivent une irradiation générale ou locale. Les unes affectent le noyau (2), (6), (7), (8), les autres, le cytoplasme (5), (8). Certaines de ces altérations plus ou moins précoces sont transitoires, alors que d'autres persistent longtemps sinon définitivement (2).

Par ailleurs, comme le rythme normal de division de la cellule hépatique est très lent, l'irradiation peut laisser dans le foie des traces durables qui demandent un temps de latence relativement long pour se manifester. Par conséquent, elles ne seront visibles que si les animaux survivent assez longtemps après l'exposition aux rayons X (1), (4).

Indépendamment de la surcharge lipidique transitoire, qui s'observe pendant la phase aiguë du syndrome général des rayons (3), nous avons voulu rechercher s'il n'existait aucune répercussion tardive et durable de

l'irradiation X sur les lipides du foie de cobaye, lorsque ces animaux ont survécu à une forte irradiation totale et ont retrouvé les apparences d'un bon état général et nutritionnel.

Des cobayes mâles adultes ont été irradiés en totalité ou sur la région hépatique seule; les survivants ont été sacrifiés de 9 à 25 semaines plus tard. L'examen morphologique des lipides hépatiques s'est fait sur coupes à la congélation, leur dosage chimique a été exécuté selon les techniques courantes, après extraction au Kumagawa.

1. *Irradiation totale par une seule dose létale moyenne.* — Après une rradiation à la dose 50 % létale de 800 r, deux cobayes survivants sont sacrifiés 9 semaines plus tard. Les coupes à congélation montrent un aspect normal du foie.

Par contre, 15 semaines après l'irradiation, le foie de cinq autres cobayes présente une indéniable surcharge glycéridique qui affecte certaines cellules ou groupes de cellules, sans localisation topographique précise. Selon les cellules, les inclusions graisseuses sont sous forme de petites gouttelettes ou de vacuoles assez grosses.

L'analyse chimique individuelle de trois de ces foies donne des résultats très homogènes, dont la moyenne est comparée dans le tableau I à la composition en lipides du foie de témoins.

On observe une augmentation modérée des lipides totaux correspondant à un accroissement de la fraction glycéridique. Le phosphore lipidique et le cholestérol ne sont guère modifiés.

TABLEAU I.

Effets d'une irradiation totale unique.

Dose totale reçue.	Nombre d'animaux.	Semaines après irradiation.	$\frac{pf}{pc}$.	Lipides totaux (g).	Acides gras totaux (g).	Acides gras glycéridiques (g).	P. lipidique (mg).	Cholestérol T (mg).
800 r........	3	15	3,04	6,25	3,50	1,19	150	220
0 (témoin)...	5	0	2,75	5,70	3,25	0,79	161	222

Les teneurs sont calculées pour 100 g de foie frais.

2. *Irradiation totale par doses fractionnées.* — Des cobayes sont irradiés sur tout le corps, à raison d'une séance de 100 r par semaine. Après 8 à 9 séances, la moitié des animaux en expérience a succombé.

Les survivants sont maintenus en observation 15, 18 et 25 semaines après la dernière dose de 100 r, puis sacrifiés. Les coupes de foie de six cobayes, ayant survécu 15 à 18 semaines, montrent toutes une proportion plus ou moins forte de cellules à enclaves glycéridiques.

L'analyse chimique (tableau II) indique que l'importance de la surcharge graisseuse varie dans des limites plus larges qu'après une irradiation

totale unique. Ici, les foies ont été classés en trois groupes selon leur richesse en glycérides. Il arrive que l'excès de glycérides, morphologiquement visible, soit trop faible pour être mis en évidence par notre méthode de dosage.

TABLEAU II.

Effets d'une irradiation totale fractionnée.

Dose totale reçue.	Nombre d'animaux.	Semaines après irradiation.	$\frac{pf}{pc}$.	Lipides totaux (g).	Acides gras totaux (g).	Acides gras glycéridiques (g).	P lipidique (mg).	Cholestérol T (mg).
Surcharge nulle à l'analyse.								
8 et 9 fois 100 r.	3	15 et 18	3,07	5,30	3,05	0,80	146	215
Surcharge modérée.								
8 et 9 fois 100 r.	2	15	2,89	6,45	3,93	1,33	171	222
9 fois 100 r...	1	25	2,80	6,15	3,55	1,26	148	237
Forte surcharge.								
8 fois 100 r...	1	15	3,10	8,40	6,40	4,55	120	255

Les teneurs sont calculées pour 100 g de foie frais.

Le foie du seul animal sacrifié après 25 semaines, renfermait également un excès de glycérides, décelable par examen morphologique et chimique (tableau II).

3. *Irradiation locale de la région hépatique.* — Ces premières observations nous ont amené à rechercher si l'apparition tardive de gouttelettes de graisses neutres dans les cellules hépatiques est une conséquence indirecte sur le foie de l'irradiation totale, ou si, au contraire, l'exposition du foie seul au rayonnement X suffit à la provoquer.

Six cobayes ont reçu une dose de 1100 r localisée à la région hépatique. Ils ont été sacrifiés 15, 18 et 25 semaines plus tard.

L'aspect des coupes à congélation de leur foie était en tous points analogue à celui des cobayes du paragraphe précédent : dans tous les cas, présence de cellules à enclaves glycéridiques en nombre plus ou moins élevé, sans localisation préférentielle dans le lobule. Après 25 semaines, le foie paraissait particulièrement riche en graisses neutres. Le dosage chimique n'en a pas été fait.

Conclusion. — La stéatose tardive, diffuse et modérée qui se manifeste environ 15 semaines après irradiation totale ou locale a un caractère durable. Elle semble correspondre à une action directe du rayonnement X sur le foie.

L'analyse chimique montre qu'il s'agit d'une surcharge réelle du foie en glycérides, et non de modifications physicochimiques démasquant des lipides normalement présents dans le cytoplasme cellulaire.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) A. BOLLIGER et K. INGLIS, *J. Path. Bact.*, 36, 1933, p. 19.

(2) M. DAY-ALBERT, *J. Natl. Cancer Inst.*, 20, 1958, p. 309-321.

(3) F. ELLINGER, *Radiology*, 44, 1945, p. 241.

(4) H. I. KOHN, *Radiation Research*, 7, 1957, p. 407.

(5) E. A. POHLE et C. H. BUNTING, *Acta Radiol.*, 13, 1932, p. 117.

(6) E. SCHERER, *Strahlenther*, 100, 1956, p. 86.

(7) S. WARREN, M. W. HOLT et B. C. SOMMERS, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 77, 1951, p. 288.

(8) M. E. WILSON et R. E. STOWELL, *J. Natl. Cancer Inst.*, 13, 1953, p. 1123.

BIOCHIMIE COMPARÉE. — *Des aldolases chez les êtres vivants.* Note de MM. **DIDIER BERTRAND** et **ANDRÉ DE WOLF**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

L'aldolase (1), enzyme essentielle de la glycolyse, est très répandue chez les êtres vivants. Mais la démonstration de ce fait étant surtout indirecte, cette enzyme est relativement peu connue. Or il semble qu'on désigne sous un même nom, des enzymes différant assez profondément. Ainsi l'aldolase de l'*Aspergillus niger* qui renferme du zinc comme cofacteur spécifique (2) est inhibée par divers chélateurs; il en est de même pour celle de levure de bière, alors que l'aldolase de muscle de lapin ou de rat n'est pas inhibée dans les mêmes conditions.

Étant donné nos connaissances actuelles sur les métallo-protéines, on peut faire l'hypothèse qu'elles appartiennent à trois types : dans le premier (I), la liaison du métal avec la protéine est assez labile, c'est par exemple le cas de l'hémocyanine d'escargot; dans le troisième type (III) le métal est au contraire fortement lié à la protéine ou tout au moins engagé dans la molécule, de telle sorte qu'il soit inaccessible aux chélateurs (au moins pour ceux dont la molécule n'est pas trop petite), c'est le cas du cytochrome a_3. Le deuxième type serait intermédiaire (II).

On pouvait alors se demander si l'aldolase de muscle de lapin ne renfermait pas aussi du zinc. Nous avons donc préparé de l'aldolase cristallisée de muscle de lapin, suivant la technique de Cori et coll. (3), mais en utilisant des réactifs hautement purifiés en zinc, puisque comme il est bien connu, ce métal, tout comme le cuivre, se fixe assez facilement sur certaines protéines, introduisant des artefacts. Après trois cristallisations, la recherche du zinc, faite suivant la technique de Sandell (4), ne nous a permis d'en trouver que 0,067 μg/mg d'aldolase. Comme le poids moléculaire de celle-ci n'est que de 147 000 (3), ce zinc est une impureté. Cette aldolase peut évidemment avoir un autre métal comme coenzyme (5), mais de toute façon, doit être rangée dans un type nettement différent de celle de l'*Aspergillus niger*.

Cette différence est-elle liée à un caractère génétique ou bien l'*Aspergillus*

ALDOLASES, ACTIVITÉS RELATIVES.

Végétaux.

	Témoin	+ EDTA.
Clostridium perfringens	–	Forte inhib. ([8])
Vibrio choleræ	–	Forte inhib. ([9])
Pasteurella pestis	–	
Mycobacterium tuberculosis	–	
Salmonella typhosa	–	
E. coli ML 13	0,40	0,01
Pseudomonas A_3 12	0,10	0,008
CRYPTOGAMES.		
Aspergillus niger	0,64	0,25
Penicillium candidum	0,21	0,03
Saccharomyces cerævisie	0,56	0,10
	2,02	0,69
Neurospora tetrasperma	0,18	0,06
Agaricus campestris	0,23	0,00
Hygrophorus olvicea albus	0,10	0,017
CRYPTOGAME VASCULAIRE.		
Ptéris	0,34	0,29
MOUSSE.		
Cratoneurum filicinum	0,12	0,07
ALGUES.		
Chlorella	0,42	0,35
Snedesmus	0,07	0,06
	0,58	0,47
PHANÉROGAMES.		
Monocotylédones :		
Triticum sativum	0,178	0,158
» (graine)	0,20	0,16
Zea mays (graine)	0,446	0,385
Avena sativa (graine)	0,367	0,28
Loleum perenni	0,152	0,130
Musa sinensis	0,07	0,06
Dycotylédones :		
Cichorium latifolia	0,118	0,120
Pisum sativum (graine)	0,65	0,66
Spinacia glabra	0,79	0,73
Datura stramonium	0,50	0,495
Urtica dioica	0,34	0,34

Animaux.

	Témoin	+ EDTA.
ÉCHINODERMES.		
Paracentrotus lividus	0,338	0,132
ANNÉLIDES.		
Lombric	0,093	0,042
	0,21	0,14
Hirudo medicinalis	0,465	0,315
MOLLUSQUES.		
Helix aspersa	0,54	0,30
» *nemoralis*	0,93	0,54
Agrio limax sp.	0,55	0,32
Patella vulgaris	0,855	0,71
Gryphea angulata	0,35	0,33
	1,82	1,60
Mytilus edulis	0,53	0,50
Venus verucosa	1,00	0,91
PLATHELMINTHES.		
Fasciola hepatica	0,28	0,197
HÉMATODES.		
Enterobis vermicularis	0,15	0,045
Ascaris megalocephala	0,80	0,79
ARTHROPODES.		
Falangium opulio	0,195	0,180
Crangon crangon	1,58	1,41
Daphnia pulex	1,30	1,42
Portunus puber	0,66	0,61
Periplanetta americana	0,515	0,43
Musca domestica (larve)	0,68	0,63
» (*imago*)	0,97	0,80
Nocusta migratoria	1,00	0,80
Grillus domesticus	0,455	0,34
VERTÉBRÉS (muscles).		
Bufo bufo	1,30	1,90
Vipera aspic	1,63	1,90
Carassus auratus	1,92	2,0
Serinus canarius can.	1,01	1,04
Ratus norvegicus	0,68	0,70
Oryctolagus cuniculus	0,57	0,58

niger représente-t-il une exception parmi les êtres vivants ? Pour répondre à cette question nous avons étudié le comportement d'aldolases d'origines variées, végétales et animales, en présence d'éthylène diaminatétracétate de sodium (EDTA). Ce chélateur a été choisi après divers essais comme étant d'un emploi assez général, vis-à-vis de métaux variés, et commode car utilisable aux pH biologiques. L'expérience nous a prouvé qu'il suffisait de mettre un fort excès d'EDTA (2,5 μmol) dans le milieu de mesure ([2]) pour qu'il soit possible de distinguer les trois types de métallo-protéines, même à partir d'un extrait brut ([2]). (I) est fortement inhibé, (II) l'est très peu et (III) pas du tout ou est même activé par suite d'un effet de protection ([6]). En raison de la complexité du milieu, le phénomène n'est que semi-quantitatif, mais reste toujours dans le même sens, qu'il y ait peu ou beaucoup d'activité aldolasique. Tous les résultats donnés dans le tableau I ont été contrôlés pour des échantillons variés et des activités variées, mais seuls quelques résultats sont donnés ici. Il résulte de l'examen de ce tableau, que les aldolases des êtres vivants appartiennent aux trois types de métallo-protéines. Seuls les hétérotrophes pour les végétaux et les organismes inférieurs pour les animaux ont une aldolase du type (I), le type (III) ne se trouvant que chez les êtres supérieurs de la classification végétale ou animale, avec quelques exceptions comme pour l'Ascaris ou les Daphnies. Mais il est remarquable de constater que parmi les phanérogames (III), les monocotylédones font exception (II) et que pour les mollusques, l'aldolase est du type (I) pour ceux qui sont terrestres et du type (II) pour ceux d'origine marine. D'autre part, l'aldolase purifiée du pois (III) est inhibée par l'hydroxylamine ([7]), ce qui n'est pas le cas de celle du muscle de lapin (III), et celles des végétaux inférieurs et des animaux inférieurs quoique toutes deux du type (I) réagissent d'une façon différente avec l'EDTA et ne sont certainement pas analogues.

En conclusion, il y a chez les êtres vivants au moins cinq types d'aldolase qui sont en relation avec la classification, et le comportement des aldolases des bactéries permet d'expliquer l'action antibiotique d'un certain nombre de chélateurs.

(1) Il ne s'agit ici que de l'enzyme utilisant le fructose-1.6 diphosphate comme substrat.

(2) *Voir* D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 890.

(3) G. CORI, M. SLEIN et C. F. CORI, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 605.

(4) E. B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metal*, New-York, 1950.

(5) L'analyse spectrographique ne nous a révélé que la présence d'un seul métal : le cuivre, qui est constant dans tous nos échantillons d'aldolase de muscle de lapin, mais il est difficile de dire s'il ne s'agit pas d'un artefact.

(6) Les protéines sans métal ne sont pas ici distinguables du type (III).

(7) P. STUMPF, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 233.

(8) R. C. BARD et I. C. GUNSALUS, *J. Bact.*, 59, 1950, p. 387.

(9) *Voir* C. R. KRISHRA MARTI, 4e *Cong. Int. Biochim.*, Extraits, 1958, 4-102.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

BIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'extraction du fond commun intracellulaire d'aminoacides libres chez la cellule de levure. Exemples de la tyrosine et de la créatinine* (1). Note de M. **A. Bernard Lindenberg** et Mlle **Martine Massin**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Le chauffage de courte durée des cellules de levure au sein de l'eau, sans provoquer une protéolyse caractérisée (rupture des liaisons peptidiques), met cependant en solution une certaine proportion d'aminoacides qui ne se trouvent pas à l'état libre dans le milieu intra-cellulaire, mais proviennent des combinaisons non peptidiques, acido-insolubles et thermolabiles.

On sait le rôle primordial qu'on reconnaît actuellement au fond commun intracellulaire (« pool métabolique ») d'acides aminés *libres* (non engagés dans des liaisons peptidiques) dans la biosynthèse des molécules protéiques, observée avec netteté chez des microorganismes non proliférants lors de la formation induite des enzymes d'adaptation.

Ces aminoacides intracellulaires, dits libres, n'ont cependant pas la faculté de diffuser librement hors de la cellule, et leur extraction exige l'abolition des barrières osmotiques cellulaires par des moyens, soit mécaniques, soit physiques, soit chimiques. A ce sujet, Gale (2) écrit : « Les acides aminés peuvent être rendus disponibles au dosage par rupture mécanique des cellules, ou en soumettant les suspensions cellulaires à la température de 100° C pendant 10 à 20 mn; ou encore par traitement des cellules avec des substances détergentes, ou avec des mélanges hydro-alcooliques, ou avec de l'acide trichloracétique 5 % ». Dans le cas de la levure, les auteurs ont eu recours le plus fréquemment, soit à un chauffage de la suspension de levure (Taylor, 1947; Freeland et Gale, 1947; Halvorson et Spiegelman, 1952), soit à la défécation par l'acide trichloracétique 5 ou 8 % (Strain, 1939; Roine, 1946).

L'objet de la présente Note est d'attirer l'attention sur le fait que le traitement thermique, appliqué à une suspension de levure fait passer en solution une certaine proportion d'aminoacides qui ne proviennent pas du fond commun intracellulaire de la levure. Non pas que le chauffage de courte durée au sein de l'eau soit en mesure de provoquer une hydrolyse appréciable des protéines cellulaires. Plutôt s'agirait-il ici d'une dissociation par la chaleur des liaisons non peptidiques contractées entre composés acido-solubles et acido-insolubles, et que les acides précipitants n'arrivent pas à dissocier.

Voici à présent les principaux faits expérimentaux enregistrés avec une levure fraîche de boulangerie (Fould-Springer), six fois lavée à l'eau distillée, puis remise en suspension à raison de 10 à 20 mg de levure sèche par millilitre de suspension. Celle-ci est ensuite traitée en vue de l'extrac-

tion des composés solubles. L'opération d'extraction terminée, on procède à la centrifugation, et c'est sur le surnageant limpide (légèrement coloré en jaune paille) qu'on procède au dosage colorimétrique de la tyrosine par la réaction spécifique avec l'α-nitroso-β-naphtol, en milieu nitro-alcoolique ([3]).

— Le chauffage de la suspension de levure pendant 15 mn à 100° C fournit en moyenne 1 mg de tyrosine hydro-soluble par gramme de matière sèche cellulaire. A noter que l'extraction est déjà quasiment complète à partir de 65°; nous avons cependant maintenu partout, sauf contredit, la température de chauffage de 100° pour mieux assurer l'inactivation des enzymes protéolytiques au cours des opérations subséquentes.

— Pratiquée sur une autre portion de la même suspension, l'extraction par l'acide trichloracétique 5 ou 8 %, ou par l'acide perchlorique 5 %, pendant 15-30 mn à la température du laboratoire (ou pendant plusieurs heures à 0°) ne fournit que 0,5 mg de tyrosine acido-soluble par gramme de levure sèche, soit deux fois moins que l'extraction par l'eau chaude.

— L'addition subséquente d'acide trichloracétique à une suspension *préalablement chauffée*, ou au surnageant clair, séparé, d'une suspension chauffée (auquel alors on fait subir une nouvelle centrifugation clarifiante), ne fait abaisser que de 10 % environ le taux de tyrosine primitivement extraite par l'eau chaude. C'est-à-dire, qu'en définitive, 0,4 mg *de tyrosine par gramme de levure sèche subit, sous l'effet du chauffage, une transformation de l'état insoluble à l'état acido-soluble.*

— En revanche, le traitement d'une suspension de levure par l'acide trichloracétique (5 %) ou perchlorique (5 %) *à chaud*, à une température suffisante pour assurer la désintégration quasi complète des cellules au sein de l'eau (65-70° C), extrait une quantité de tyrosine qui n'est que de 5 à 10 % plus élevée que celle extraite à froid. *La présence des acides précipitants entrave donc l'action solubilisante de la chaleur.*

— Le résidu de centrifugation après traitement trichloracétique (qui contient encore les combinaisons thermolabiles) n'abandonne point de tyrosine soluble au lavage par l'eau froide.

— La rupture mécanique des cellules de levure par broyage avec de l'alumine, suivie d'une extraction à l'eau froide, fournit une quantité d'aminoacides solubles (dosables par la ninhydrine) comparable à celle qu'on obtient en traitant la suspension des cellules intactes par l'acide trichloracétique ([4]).

— Fait capital, les cellules de levure (au repos physiologique) enrichies de tyrosine exogène — par contact de quelques heures avec une solution aqueuse de l'amino-acide, en présence d'oxygène, à la température du laboratoire ([5]) — puis relavées soigneusement à l'eau distillée, abandonnent intégralement tout le surplus de tyrosine aussi bien à l'extraction par

l'eau chaude qu'à l'extraction trichloracétique. Il s'avère ainsi que *toute la tyrosine pénétrée de l'extérieur s'accumule à l'intérieur uniquement sous forme acido-soluble, pour faire partie intégrante du fond commun intracellulaire.* Pratiquement, d'autre part, *plus important est le fond commun initial d'amino-acides libres (acido-solubles), moins important devient l'écart entre les quantités d'amino-acides extraites à chaud et à froid.*

— Enfin, contrairement à ce que nous venons de mettre en évidence pour les amino-acides (tyrosine), *la quantité des substances azotées non protéiques, dosables par la réaction de Jaffé (Créatinine), qu'on extrait par chauffage des suspensions de levure est identique à celle extraite par les acides déféquants à froid.*

De cet ensemble de faits il se dégage très clairement qu'en dehors de la fraction d'amino-acides libres (acido-solubles) du fond commun intracellulaire, la cellule de levure contient encore une autre fraction d'amino-acides, également non protéiniques, mais non libres cependant, vraisemblablement liés aux protéines par des liaisons non peptidiques, aisément rompues par action de la chaleur.

Nous supposons que ces complexes protéiques thermo-labiles se trouvent être localisés dans les parois glucidiques du squelette de la cellule de levure, dont on sait actuellement qu'elles renferment des matières protéiques constitutives ([6]).

En conclusion, nous voyons que *le traitement thermique des suspensions de levure ne convient pas à l'extraction spécifique des amino-acides libres du fond commun intracellulaire,* étant donné que par ce traitement on arrive à détacher et à mettre en solution, sous forme définitivement acido-soluble, des amino-acides provenant de combinaisons acido-insolubles.

([1]) Les expériences concernant la créatinine ont été effectuées avec le concours de Mme Ribot, biologiste au C. N. R. S.

([2]) In *Advances Protein Chem.*, 8, 1953, p. 289.

([3]) M. Massin et A. B. Lindenberg, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, 1957, p. 78.

([4]) E. Spoerl et R. Carleton, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 521.

([5]) M. Massin et A. B. Lindenberg, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 407.

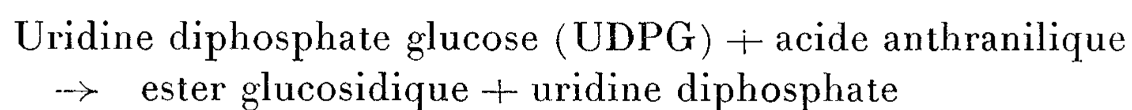
([6]) D. H. Northcote et R. W. Horne, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 232.

(*Laboratoire de Biochimie physique, C. N. R. S. Institut National Agronomique, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La bioestérification du glucose ; Étude sur l'inhibition de la synthèse de l'ester β-glucosidique de l'acide anthranilique.* Note de M. **Joseph Tabone**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La synthèse de l'ester β-glucosidique de l'acide anthranilique est inhibée par diverses substances. Cependant, pour que cette inhibition soit compétitive vis-à-vis de l'acide anthranilique les inhibiteurs doivent posséder nécessairement un groupement à caractère acide et un noyau aromatique. Les résultats de cette étude intéressent la biosynthèse des esters glucosidiques et aussi celle des glucosides.

Dans un travail précédent (1), nous avons montré que la biosynthèse de l'ester β-glucosidique de l'acide anthranilique se fait selon la réaction (I) :


Uridine diphosphate glucose (UDPG) + acide anthranilique
→ ester glucosidique + uridine diphosphate

Dans la présente Note, nous avons étudié l'inhibition de la réaction (I). Nous avons montré, en particulier, qu'un inhibiteur pour être compétitif avec l'acide anthranilique doit avoir une structure définie par la présence simultanée d'un noyau aromatique et d'un groupement à caractère acide. Ce groupement peut être aussi bien un oxhydryle phénolique qu'un groupement carboxyle, celui-ci pouvant se trouver sur le noyau aromatique ou sur une chaîne latérale. Notons que cette double condition n'est pas suffisante et que l'introduction de certains radicaux et la position de ces radicaux vis-à-vis du groupement acide conduisent à des modifications très importantes de l'activité : le radical nitré exalte l'activité du phénol; l'oxhydryle introduit dans la molécule d'acide benzoïque augmente l'activité de cette molécule s'il est placé en ortho et la supprime complètement s'il se trouve en méta ou en para. Nous ne savons pas encore si les inhibiteurs étudiés sont des accepteurs du glucose de l'UDPG (2). Cependant, les résultats que nous présentons nous autorisent à penser que notre enzyme à une activité dirigée vers le transfert du glucose de l'UDPG sur une (ou plusieurs) substances biologiques qui doivent posséder nécessairement un noyau aromatique et un groupement à caractère acide. A ce titre, ces résultats intéressent le mécanisme de la biosynthèse des esters glucosidiques et, d'une façon plus générale, celui des glucosides (2).

Techniques. — *La synthèse.* — Nous avons utilisé une préparation enzymatique obtenue à partir de lentilles germées et dont nous avons décrit le mode d'obtention dans un travail précédent (3). L'UDPG, préparé par nous (3), est un produit brut dont nous avons dosé l'activité d'après la méthode de Strominger. L'acide anthranilique a été recristallisé. Ces trois éléments de la synthèse ont été introduits dans le mélange réac-

tionnel en quantité déterminée de façon qu'après une incubation de 5 h à 37°, le système renferme un excès de chacun d'eux. Ce mélange renferme, en outre, de la chloromycétine qui assure la stérilité et un tampon citrate (pH 6,2, concentration finale M/60).

Le pouvoir inhibiteur (I) a été déterminé pour une seule concentration d'inhibiteur et d'acide anthranilique. La concentration d'acide anthranilique est la même pour toutes les mesures (M/85), celle de l'inhibiteur est indiquée sur les tableaux.

La nature de l'inhibition a été déterminée selon la méthode de Lineweaver et Burk ([4]). Les courbes ont été tracées pour quatre concentrations différentes d'acide anthranilique (M/85, M/212, M/424, M/824) et pour la concentration d'inhibiteur utilisée lors de la détermination du pouvoir inhibiteur. Ces courbes figureront dans une publication ultérieure.

RÉSULTATS. — *Sucres.* — Parmi les sucres étudiés, seuls le glucose, le galactose, le xylose et le mannose ont manifesté une action inhibitrice.

	C.	I.
Glucose	0,28 M	45 %
Galactose	0,28	21
Mannose	0,28	41
Xylose	0,33	23

L'inhibition produite par ces substances n'est pas compétitive vis-à-vis de l'acide anthranilique.

Acides carboxyliques. — Tandis que de nombreux acides et particulièrement l'acide ortho et méta-oxybenzoïque ainsi que l'acide α-amino-indol-propionique n'inhibent pas la réaction, les acides qui figurent sur le tableau se comportent comme des inhibiteurs compétitifs vis-à-vis de l'acide anthranilique :

	C.	I.
Acide benzoïque	$6{,}7\,M.10^{-3}$	17 %
» *o*-oxybenzoïque	6,0	38
» N-acétylanthranilique	3,6	65
» phénylacétique	6,0	10
» indolpropionique	4,2	12

Phénols. — Les phénols suivants sont des inhibiteurs compétitifs de l'acide anthranilique :

	C.	I.
Phénol	$7{,}0\,M.10^{-3}$	19 %
o-nitrophénol	4,6	33
Dinitrophénol ([5])	0,4	44

([1]) D. TABONE et J. TABONE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 302.

([2]) Nous venons de prendre connaissance d'un travail de Cardini ([6]) dans lequel l'auteur

montre que l'hydroquinone, la saligenine, le pyrocatéchine et la résorcine sont des accepteurs du glucose de l'UDPG.

(3) G. JACOBELLI, J. TABONE et D. TABONE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **40**, 1958, p. 956.

(4) LINEWEAVER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

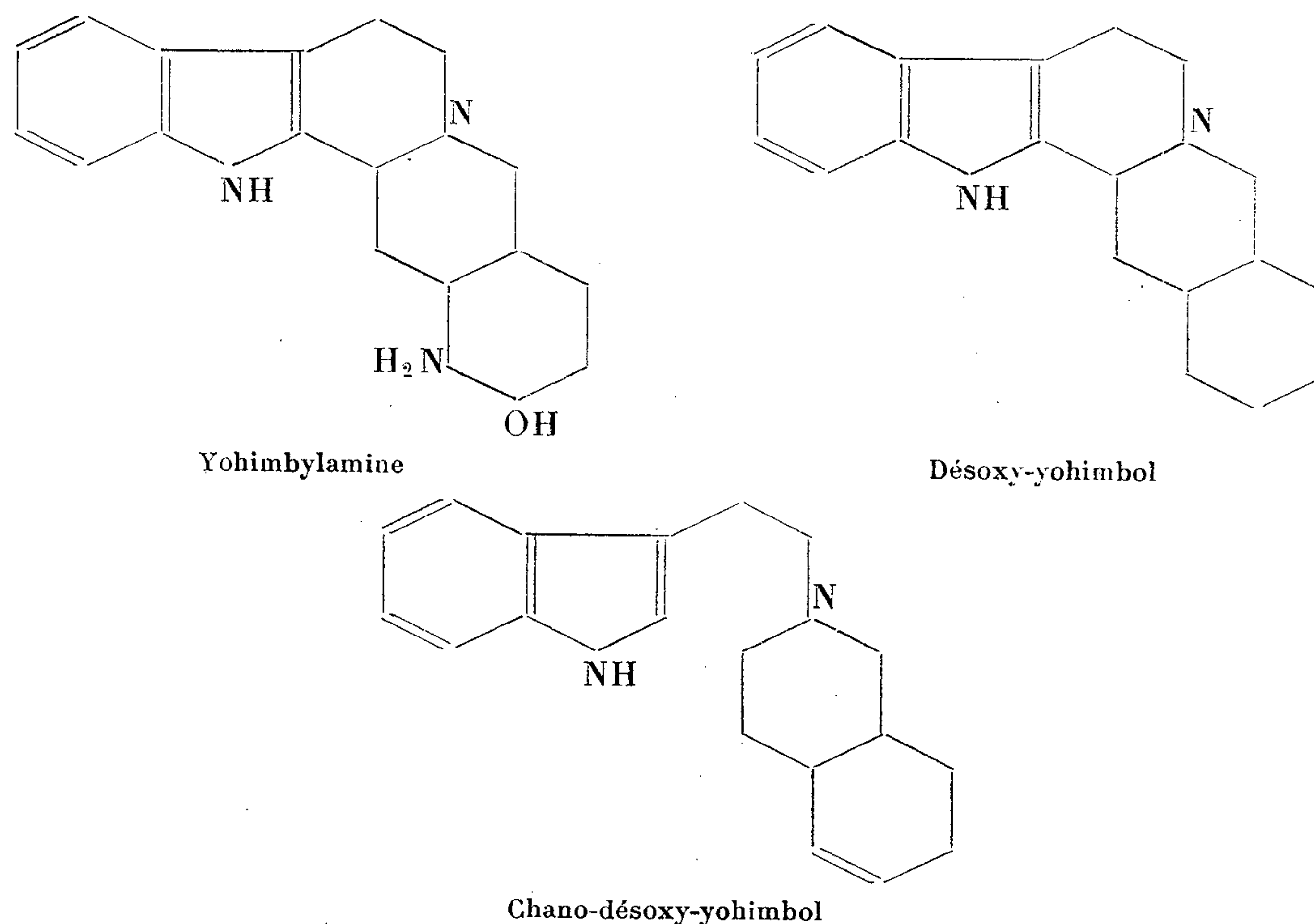
(5) D. TABONE, *Étude chimique et biologique de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique* (*Thèse*, Paris, 1956, p. 102).

(6) C. CARDINI et T. JAMAHA, *Nature*, **182**, 1958, p. 1446.

PHARMACOLOGIE. — *Démonstration de l'activité vasodilatatrice directe de deux dérivés de la yohimbine, dont l'un comporte l'ouverture d'un des cycles hexagonaux du squelette nucléaire de cet alcaloïde.* Note de

M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. René Souèges.

Nous avons montré précédemment que l'activité sympathicolytique de la yohimbine est conservée mais fortement réduite, non seulement quand on substitue un groupement aminé au carbométhoxyle de cet alcaloïde (1), mais même quand, par l'ouverture de l'anneau C du squelette nucléaire de cette base (2), on réalise le dérivé que B. Witkop a désigné successivement sous les noms de désoxy-yohimbol (3) et de chano-désoxy-yohimbol (4), l'inexactitude de la première de ces dénominations étant déjà mise en évidence par l'absence par nous constatée chez ce produit (2) de la réaction caractéristique que les tétrahydrocarbolines donnent avec le réactif de Frohde (5).

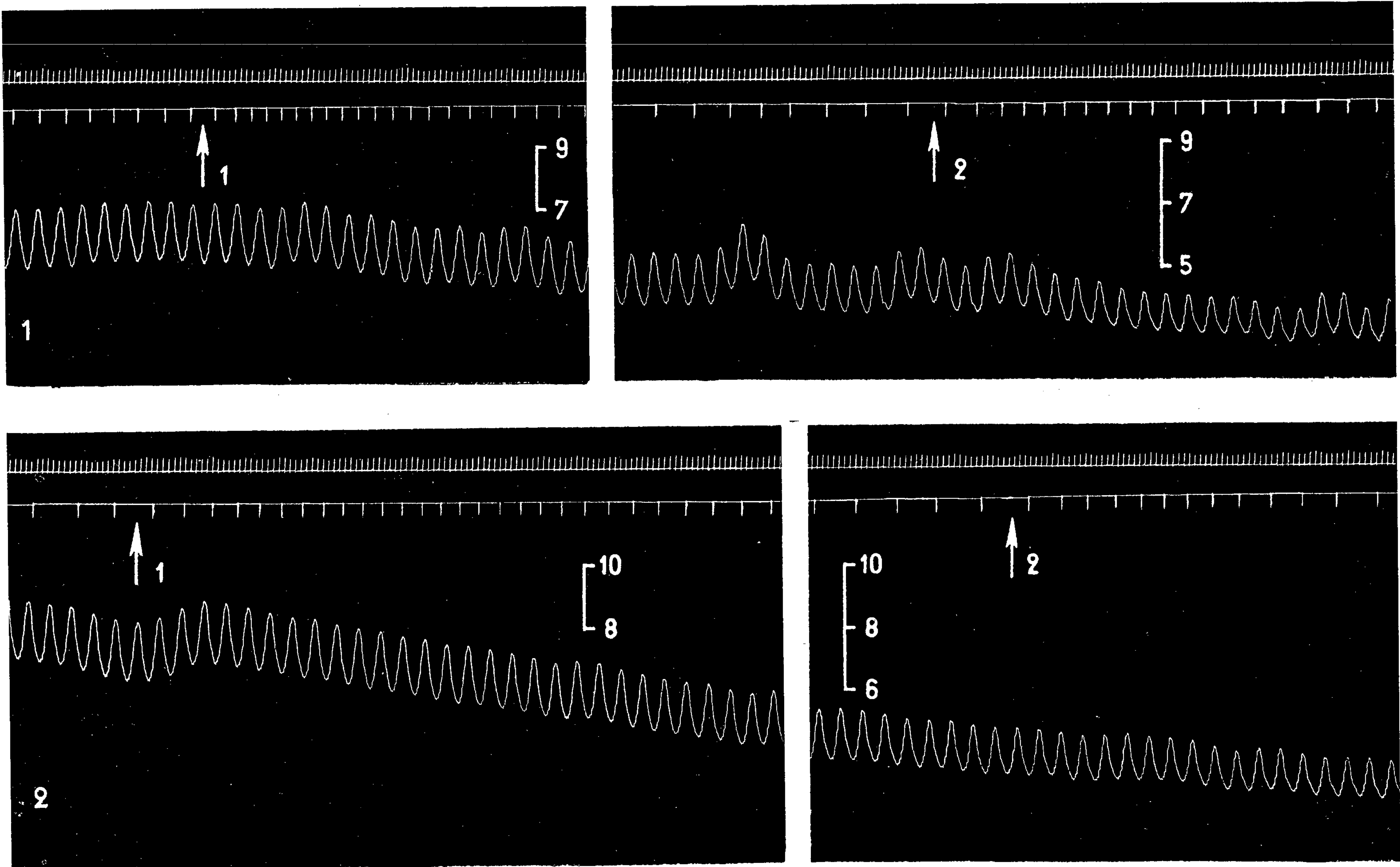


Yohimbylamine

Désoxy-yohimbol

Chano-désoxy-yohimbol

En est-il de même de l'action hypotensive directe qui demeure une des propriétés physiologiques essentielles de la yohimbine ? La méthode de



Chien de 12,500 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu pour rendre son sang incoagulable une injection intraveineuse de 125 mg de polyanétholsulfonate de sodium (liquoide Roche).

1re et 4e lignes : temps en secondes; 2e et 5e lignes : variations du débit sanguin de la veine fémorale de la patte postérieure gauche enregistrées au moyen d'un compteur de débit du type Condon; 3e et 6e lignes : modifications de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure.

On a injecté, dans une ramification supérieure de l'artère fémorale de la patte postérieure gauche, aux points marqués par les flèches, en 1 et 2 des tracés supérieurs, 4 mg de chlorhydrate de yohimbylamine dissous dans 2 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium, en 1 et 2 des tracés inférieurs, 4 mg de chano-désoxy-yohimbol de Witkop en solution, après salification par l'acide chlorhydrique dilué, dans 2 ml du susdit soluté

Tracés réduits de 10%.

Schilf ([6]), telle que nous l'avons appliquée aux recherches pharmacologiques ([7]), nous permet de répondre affirmativement à cette question.

Les tracés ci-joints montrent, en effet, qu'après injection dans une ramification supérieure de l'artère fémorale d'une patte postérieure de chien, de 2 mg soit de yohimbylamine, soit de chano-désoxy-yohimbol, l'écoulement sanguin de la veine fémorale correspondante est approximativement doublé, en dépit de la baisse de la pression artérielle générale qui suit chaque injection, et aussi bien quand ces produits sont injectés pour la première fois que quand l'injection en est répétée une seconde fois. L'action vasodilatatrice directe de la yohimbine subsiste donc dans la yohimbylamine et dans le chano-désoxy-yohimbol, mais cette action paraît moins forte chez ces substances que chez l'alcaloïde dont elles dérivent.

([1]) Raymond-Hamet, *Thèse doct. sc.*, Paris.
([2]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 303.
([3]) B. Witkop, *Liebig's Ann. Chem.*, **554**, 1943, p. 83.
([4]) B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 2559.
([5]) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **90**, 1952, p. 178.
([6]) L. Schilf, *Arch. f. exp. Path. Pharmakol.*, **126**, 1927, p. 37.
([7]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 880.

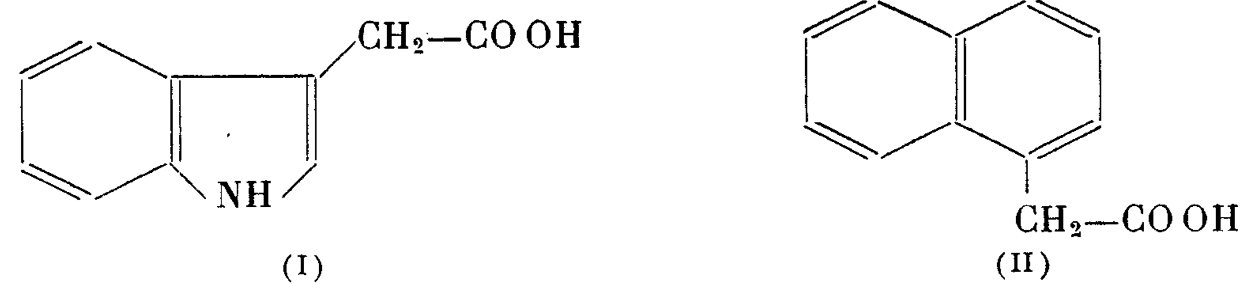
PHARMACOLOGIE. — *Activité hypoglycémiante de certains acides aromatiques et hétérocycliques chez le Lapin.* Note de M. **Nguyen P. Buu-Hoï**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La recherche du pouvoir hypoglycémiant de plusieurs acides organiques aromatiques ou hétérocycliques chez le Lapin montre que l'acide α-naphtylacétique possède une activité intense et prolongée; les acides 3-thianaphténylacétique et β-indolylacétique sont d'une activité nettement moindre, et l'acide *p*-aminohippurique exerce une action faible et fugace.

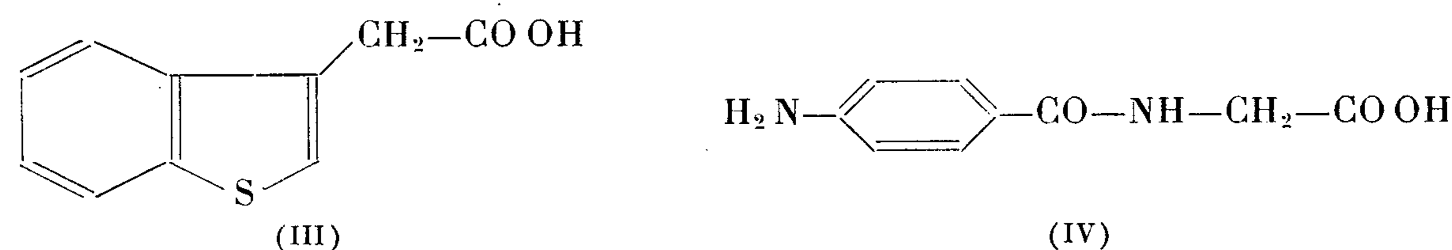
Les substances chimiques possédant à la fois une activité hypoglycémiante notable et une faible toxicité sont d'un intérêt évident tant pour le thérapeute que pour le physiologiste désireux d'étudier sur des animaux les effets d'une hypoglycémie entretenue en permanence. Pour notre part, nous désirons rechercher si l'action cancérostatique de l'insuline, décrite récemment ([1]), devra être attribuée à l'hormone elle-même, ou, au contraire, à l'hypoglycémie prolongée qu'elle provoque.

Mirsky ([2]) ayant montré que l'acide β-indolylacétique et certaines autres hormones végétales synthétiques possèdent une activité hypoglycémiante chez le Rat, nous avons examiné, sur un animal plus gros : le Lapin, plusieurs substances de ce type : les acides β-indolylacétique (I) et α-naphtylacétique (II), à haute activité phytohormonale, et les acides 3-thianaph-

ténylacétique (III) et *p*-aminohippurique (IV), à faible activité phytohormonale.



La technique expérimentale consiste à utiliser des lapins mâles de 3 à 3,5 kg, neufs et en parfaite santé, soumis au jeûne hydrique pendant 18 h.



Les acides étudiés sont administrés sous forme de sels alcalins (K ou Na), en solution aqueuse, soit par *injection* dans la veine marginale de l'oreille, soit par *voie orale* (tubage gastrique); les prises de sang sont faites à l'oreille, et le glucose sanguin est titré au moyen de la méthode de Hagedorn et Jensen, sur 0,1 ml de sang. Chaque détermination est réalisée sur quatre lapins, l'un d'eux servant de témoin. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants, où les temps (exprimés en minutes) sont ceux écoulés entre l'administration du produit et la prise de sang; les glycémies sont exprimées en gramme par litre, et les variations moyennes en pour-cent de la glycémie initiale.

1. *Acide α-naphtylacétique* (II), *utilisé sous forme de sel de potassium.* — *a.* A la dose de 50 mg/kg et par voie parentérale, on a obtenu les chiffres suivants :

Dans une première expérience :

	Glycémie.					Variations moyennes.	
Temps.	Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	II.	Témoin.
0	1,05	0,86	1,00	0,97	0,98	0	0
45	0,63	0,59	0,61	0,61	0,93	—37	—5
135	0,50	0,68	0,48	0,55	0,93	—43	—5

Dans une seconde expérience :

	Glycémie.					Variations moyennes.	
Temps.	Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	II.	Témoin.
0	0,98	1,12	1,03	1,04	1,00	0	0
60	0,62	0,55	0,51	0,56	1,01	—46	+1
210	0,73	0,68	0,70	0,70	0,98	—32	—2
360	0,69	0,73	0,78	0,73	1,05	—29	+5

b. A la dose de 150 mg/kg et par la voie orale, on a les résultats suivants :

Temps.	Glycémie. Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	Variations moyennes. II.	Témoin.
0	1,11	0,88	0,95	0,98	1,07	0	0
45	0,34	0,39	0,54	0,42	1,11	−57	+3
135	0,35	0,44	0,55	0,51	1,00	−47	−6

2. *Acide 3-thianaphténylacétique* (III), *utilisé sous forme de sel de potassium*. — *a*. En injection intraveineuse à la dose de 50 mg/kg, on a les chiffres suivants :

Temps.	Glycémie. Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	Variations moyennes. III.	Témoin.
0	0,93	0,98	0,86	0,92	1,03	0	0
45	0,98	1,02	0,95	0,98	1,00	+ 6	−2
135	0,81	0,86	0,70	0,79	0,97	−14	−5

b. Par la voie orale, on obtient le tableau suivant, avec des doses de 150 mg/kg :

Temps.	Glycémie. Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	Variations moyennes. III.	Témoin.
0	0,95	0,92	0,99	0,95	1,02	0	0
85	0,80	0,75	0,68	0,74	0,91	−22	−10
180	0,83	0,70	0,65	0,72	0,88	−24	−13

3. *Acide β-indolylacétique* (I) (*sel de potassium*). — *a*. En injection intraveineuse à la dose de 50 mg/kg, on obtient les valeurs suivantes :

Temps.	Glycémie. Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	Variations moyennes. I.	Témoin.
0	1,10	1,26	0,98	1,11	1,07	0	0
150	0,95	1,01	0,91	0,95	1,08	−14	+0,9
270	0,83	1,02	1,07	0,97	1,11	−12	+3

b. Par la voie orale, à la dose de 150 mg/kg, on a le tableau suivant :

Temps.	Glycémie. Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	Variations moyennes. I.	Témoin.
0	0,95	1,05	0,95	0,98	0,96	0	0
90	0,91	0,95	0,91	0,92	0,98	− 6	+2
180	0,59	0,91	0,68	0,72	0,95	−26	−1

4. *Acide p-aminohippurique* (IV) (*sel de sodium*). — *a*. En injection intra-

veineuse, à la dose de 150 mg/kg, on a obtenu les résultats suivants :

	Glycémie.					Variations moyennes.	
Temps.	Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	IV.	Témoin.
0	0,97	0,95	0,95	0,95	0,93	0	0
60	0,81	0,72	0,79	0,77	0,86	−18	−7
150	0,77	0,90	0,77	0,81	0,86	−14	−7
240	0,72	0,83	0,88	0,81	0,93	−14	0

b. Par la voie orale, à la dose de 450 mg/kg, on obtient le tableau suivant :

	Glycémie.					Variations moyennes.	
Temps.	Lapin 1.	Lapin 2.	Lapin 3.	Moyenne.	Témoin.	IV.	Témoin.
0	0,99	1,08	0,99	1,02	1,00	0	0
60	0,77	0,96	0,71	0,81	0,98	−20	−2
210	0,96	1,01	0,93	0,96	0,96	− 5	−4
360	1,05	1,05	0,96	1,02	1,00	0	0

En conclusion, l'acide α-naphtylacétique possède, chez le Lapin, une activité hypoglycémiante importante et durable, par voie orale comme par voie parentérale; deux de ses analogues hétérocycliques, les acides β-indolylacétique et 3-thianaphténylacétique, montrent une activité nettement plus faible, manifeste surtout dans le cas de l'administration orale. Enfin, l'acide *p*-aminohippurique est légèrement hypoglycémiant (effet très fugace). D'autre part, il semble que chez le Lapin, il n'y ait aucun parallélisme quantitatif entre l'activité hypoglycémiante des acides étudiés et leurs propriétés phytohormonales.

(1) J. M. SALTER, R. DE MEYER et C. H. BEST, *Brit. Med. J.*, n° 5087, 1958, p. 5.
(2) *Cf.* I. A. MIRSKY, *Recent Progress in Hormone Research*, 13, 1957, p. 429 (Academic Press, New-York).

MICROBIOLOGIE. — *Sur le pouvoir antidotique de certains filtrats de culture de germes antagonistes ou non, vis-à-vis de la streptolysine*. Note (*) de MM. **RÉMY RICHOU** et **HENRY RICHOU**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dès 1945, l'un de nous a montré avec G. Ramon (1) que les filtrats de culture des germes antagonistes (*B. subtilis*, *P. notatum*, *S. griseus*), qui ont été dénommés « complexes antagonistes », possédaient des propriétés antidotiques, autrement dit qu'ils étaient capables de détruire rapidement le pouvoir toxique d'un certain nombre de toxines microbiennes : diphtérique, tétanique, staphylococcique, pesteuse, etc.

Au cours de récents essais, nous avons recherché si les filtrats de culture de *Bacillus subtilis*, de *Penicillium notatum*, de *Streptomyces griseus*, de *Pseudomonas æruginosa* et de *Proteus*, possédaient des propriétés antido-

tiques simultanément vis-à-vis de la staphylolysine et de la streptolysine-O.

Pour l'évaluation du pouvoir antidotique vis-à-vis de la toxine staphylococcique nous avons utilisé la technique que nous avions jadis mise au point avec G. Ramon [2].

Elle consiste à rechercher quelle est la plus petite quantité de filtrat qui provoque en 6 h, à l'étuve à 37°, la destruction totale d'une quantité de toxine staphylococcique correspondant à 100 doses minimales hémolytiques, les globules rouges de lapin fraîchement recueillis servant d'indicateurs de la destruction : si 1/50ᵉ de millitre de filtrat, par exemple, détruit 100 doses minimales hémolytiques, le pouvoir antidotique est conventionnellement de 50 unités.

La technique utilisée pour l'évaluation du pouvoir antidotique, vis-à-vis de la streptolysine, est calquée sur la précédente. Toutefois, étant donné que la streptolysine a un pouvoir hémolytique beaucoup plus faible que la staphylolysine, nous avons dû utiliser dans la réaction une quantité de streptolysine correspondant seulement à 15 doses minimales hémolytiques. Nous avons admis, toutefois, que si 1/50ᵉ de millilitre de filtrat, par exemple, détruit 15 doses minimales hémolytiques de streptolysine, le pouvoir antidotique est également de 50 unités, l'unité antidotique vis-à-vis de la streptolysine étant ainsi environ six fois plus faible que l'unité antidotique vis-à-vis de la staphylolysine. Le tableau ci-dessous rend compte d'un certain nombre des résultats obtenus :

Filtrats de culture.	Pouvoir antidotique (en unités) vis-à-vis de la staphylolysine.	Pouvoir antidotique (en unités) vis-à-vis de la streptolysine.
Subtilis :		
nᵒˢ 1	+ 3–10	+ 1 000–3 000
» 203	+ 10–30	+ 3 000–5 000
» 300	— 1	+ 80– 100
» 301	+ 50–80	+ 800–1 000
» 305	50	+ 500– 800
» 306	+ 30–50	+ 300– 500
» A	+ 10–30	+ 1 000–3 000
Streptomyces :		
nᵒˢ 183	+ 10–30	+ 300– 500
» 184	+ 3–10	+ 300– 500
» 185	+ 3–10	+ 500– 800
» 186	+ 10–30	+ 800–1 000
» 187	— 1	+ 10– 30
» 188	— 1	+ 10– 30

Filtrats de culture.	Pouvoir antidotique (en unités) vis-à-vis de la staphylolysine.	Pouvoir antidotique (en unités) vis-à-vis de la streptolysine.
Streptomyces :		
nᵒˢ A	+ 1– 3	+ 300–500
» B	+ 3–10	+ 300–500
» C	— 1	+ 300–500
» D	+ 3–10	+ 100–300
P. æruginosa :		
nᵒˢ 304	— 1	+ 30– 50
» 307	— 1	+ 30– 50
» 311	— 1	+ 100–300
» 312	— 1	+ 100–300
Proteus :		
nᵒˢ 302	— 1	+ 50– 80
» 303	— 1	+ 30– 50
Penicillium :		
nᵒ 24	+ 10–30	+ 300–500
nᵒ 25	+ 10–30	+ 300–500

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que les filtrats de culture de *B. subtilis*, de *S. griseus* et de *P. notatum* sont doués de propriétés antidotiques à l'égard de la streptolysine, de même qu'ils possèdent des propriétés antidotiques vis-à-vis de la staphylolysine (3).

Ces principes antidotiques résistent d'ailleurs parfaitement au vieillissement, comme nous l'avons antérieurement constaté (4), puisque le filtrat de culture de *B. subtilis* n° A a été préparé en 1950 et les filtrats de *Streptomyces* n^{os} A, B, C et D en 1952.

Par contre, les filtrats de *P. æruginosa* et de *Proteus*, inactifs à l'égard de la staphylolysine, ne possèdent qu'un pouvoir antidotique faible vis-à-vis de la streptolysine.

Ces résultats confirment — en ce qui concerne le pouvoir antidotique des filtrats de *Penicillium* vis-à-vis de la streptolysine — ceux obtenus par A. Toshkov (5) qui a montré que les filtrats de *Penicillium crustosum* détruisent la streptolysine-O en 1 h à 37°.

Il ne nous semble pas, cependant, qu'il y ait intérêt comme le suggère A. Toshkov, pour le titrage du pouvoir antidotique d'un filtrat, à remplacer la staphylolysine par la streptolysine, celle-ci étant moins facile à produire, plus difficile à titrer et ayant un pouvoir hémolytique nettement moins élevé, ce qui oblige à utiliser dans la réaction un nombre trop faible de doses minima hémolytiques.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) *Voir* à ce propos : G. Ramon, R. Richou et P. Ramon, *Revue d'Immunologie*, 9, 1945, p. 161 ; G. Ramon, R. Richou et J. Ramon, *Revue d'Immunologie*, 10, 1946, p. 98 ; G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 5. On trouvera, dans ces importants Mémoires, la bibliographie ayant trait à cette question.

(2) Pour plus de détails, consulter : G. Ramon et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 11, 1947, p. 106.

(3) Des témoins effectués avec les milieux liquides, utilisés pour la production des filtrats, ont montré que ces divers milieux n'avaient aucune influence sur l'hémolyse produite par la streptolysine.

(4) G. Ramon, R. Richou et Cl. Gerbeaux, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 663.

(5) A. Toshkov, *Travail de l'Institut d'Épidémiologie et de Microbiologie de Sofia*, 5, 1957, p. 185.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 27 octobre 1958.)

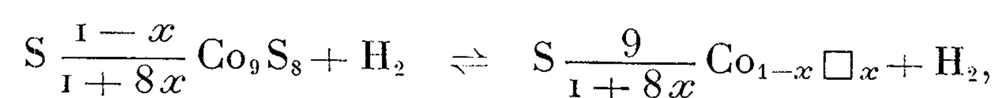
Note présentée le même jour, de MM. *André Buzas, Michsislaw Osowiecki* et *Othman Schindler,* Un nouvel alcaloïde extrait des écorces d'*Ochrosia oppositifolia* (Apocynacée) :

Page 1391, 1[re] ligne, *supprimer* N—CHO$_3$;
» » 2[e] » *au lieu de* C 78,62; H 5,99; N 10,13, 10,10; OCH$_3$ 11,17, 11,08; P. M. calculé %,
lire C 78,62; H 5,99; N 10,13, 10,10; OCH$_3$ 11,17, 11,08; N—CH$_3$: O P. M. calculé;
» » 3[e] » *au lieu de* trouvé % (camphre), *lire* trouvé (camphre);
» » 13[e] » *au lieu de* 57,03, *lire* C 57,03.

(*Comptes rendus* du 10 novembre 1958.)

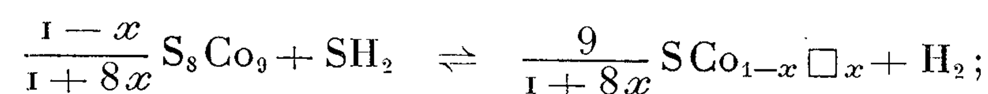
Note présentée le 3 novembre 1958, de M. *Marc Laffitte,* Énergie de formation des lacunes de cobalt responsables des écarts de composition de monosulfure de cobalt hexagonal :

Page 1618, 12[e] ligne, *au lieu de*



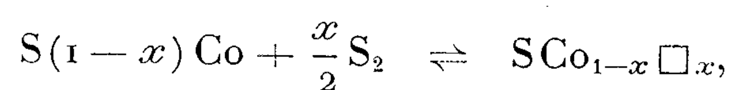
$$S\,\frac{1-x}{1+8x}\,Co_9S_8 + H_2 \rightleftharpoons S\,\frac{9}{1+8x}\,Co_{1-x}\square_x + H_2,$$

lire



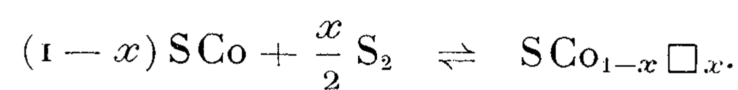
$$\frac{1-x}{1+8x}\,S_8Co_9 + SH_2 \rightleftharpoons \frac{9}{1+8x}\,SCo_{1-x}\square_x + H_2;$$

1[re] ligne en remontant, *au lieu de*



$$S(1-x)\,Co + \frac{x}{2}\,S_2 \rightleftharpoons SCo_{1-x}\square_x,$$

lire



$$(1-x)\,SCo + \frac{x}{2}\,S_2 \rightleftharpoons SCo_{1-x}\square_x.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1958.

XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée. Paris, 1957. *Mémoires présentés à la Section de Chimie minérale.* Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur, 1958; 1 vol. 25 cm.

Ier *Congrès mondial de la détergence et des produits tensio-actifs.* Tome I, *Séance inaugurale, Sections* 1-2-3-4. Tome II. *Sections* 5-6-7-8-9-10-11. Tome III. *Sections* 12-13-14-15-16-17. *Commissions. Conférences plénières. Séance de clôture.* Paris, Chambre syndicale Tramagras, s.d.; 3 fasc. 27 cm.

Cercetari de embriologie experimentala. Vol. I, par B. Menkès. Bucarest, Editura Academiei Republicii populare romine, 1958; 1 vol. 30 cm.

Carte internationale du tapis végétal. Coupure spéciale publiée par le Gouvernement tunisien. *Tunis, Sfax,* par Henri Gaussen et André Vernet, avec la collaboration de Long, Le Houerou, Michel Gounot, Novikoff, Schœnenberger, Thiault, J. Serres, à l'échelle de 1/1 000 000e, 1 planche 101 × 74 cm.

Contribution à la connaissance des microfaunes du palézoïque. Études micropaléontologiques dans le carbonifère marin des Asturies (*Espagne*), par Maurice Lys et Mme B. Serre. Extrait de la *Revue de l'Institut français du Pétrole* et *Annales des Combustibles liquides.* Vol. XIII, n° 6, 1958; 1 fasc. 27 cm (présenté par M. Gaston Delépine).

Archives de l'Institut de Paléontologie humaine. N° 28 : *La grotte de Fontéchevade.* Première partie. *Historique, fouilles, stratigraphie, archéologie,* par Germaine Henri-Martin. N° 29. Deuxième partie. *Anthropologie,* par Henri-V. Vallois. Troisième partie. *Géologie et paléontologie,* par Henriette Alimen, Camille Arambourg, A. Schreuder, avec la collaboration de Germaine Henri-Martin, Jacques Berlioz et J. Bouchud. Paris, Masson, 1958; 2 vol. 28,5 cm (présenté par M. Louis Fage).

La truffe, par Philibert Guinier. Extrait de la *Revue générale des sciences,* tome LXIV, n°s 9-10, 1957. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Pierre Teilhard de Chardin. Les grandes étapes de son évolution, par Claude Cuénot. Paris, Plon, 1958; 1 vol. 20 cm.

Traité du calcul des probabilités et de ses applications par Émile Borel. Tome I. *Les principes de la théorie des probabilités.* Fasc. I. *Principes et formules classiques du calcul des probabilités,* par Émile Borel, rédigés par René Lagrange. Deuxième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

Écologie et peuplement entomologique des sables vifs du Sahara Nord-Occidental, par F. PIERRE. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24 cm.

Ministère de l'Industrie et du Commerce. Mémoires pour servir à l'explication de la Carte géologique détaillée de la France : Département de la Guyane française. *Essai sur la morphologie de la Guyane*, par BORIS CHOUBERT. Paris, Imprimerie nationale, 1957; 1 vol. 31 cm.

Exposé des travaux de l'Institut géographique national (Années 1952-1953). *Texte* et *Planches*. Paris, Imprimerie de l'Institut géographique national, 1957; 2 fasc. 27 cm.

Stockholms Högskola Vitamininstitut och Institut för Organisk-Kemisk forskning. *Kemiska Arbeiten* ny Följd B. Band 18, 1957-1958. Stockholm, A. B. Fahlcrantz Boktryckeri, 1958; 1 vol. 24 cm.

The Vatican Collection of meteorites, by E. W. SALPETER. Specola Vaticana Città del Vaticano, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Caroli Linnæi. Diæta naturalis 1733. *Linnés tankar om ett naturenligt levnadssätt*. På uppdrag av Kungliga Svenska Vetenskapsakademien utgiven av ARVID HJ. UGGLA. Uppsala, Boktryckeri Aktiebolag, 1958; 1 vol. 23,5 cm.

The Theory of Committees and elections. Part II. *History of the mathematical theory of Committees and elections* (*Exluding proportional representation*). Chapter XVIII. *Borda, Condorcet and Laplace*, by DUNCAN BLACK. Bangor, University College of North Wales, 1958; 1 tirage à part, 25 cm.

Ministerio de Educacion de la Nacion. Museo argentino de Ciencias naturales Bernardino Rivadavia. Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales. Publicaciones de extension cultural y didactica nº 1. *Curso de entomologia* organizado y dictado por la Sociedad entomologica argentina X. *Bibliografia entomologica argentina* 1874-1952 I-Z, por AUGUSTO A. PIRAN. Buenos Aires, Imprenta y casa editora Coni, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Id. *Curso de entomologia*. Tomo I. *Portada, Contenido e indices de autores y analitico*. Buenos Aires, Impenta y casa editoria Coni, 1957, 1 fasc. 24 cm.

Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales, par LOUIS ROBIN. T. II. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Henri Villat).

Combustion des mélanges gazeux. Communications présentées au XVIe Congrès international de l'Union internationale de chimie pure et appliquée à Paris 1957. Société des Éditions Technip, Paris 1958; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Fondation Singer-Polignac 1928-1958. Paris, 1958; 1 fasc. 23 cm (présenté par M. Roger Heim).

Publications du séminaire de géométrie de l'Université de Neuchâtel. Série I. Fascicule I. *Les groupes que peuvent engendrer trois éléments a, b, c générateurs d'un groupe multiplicatif, qui satisfont le système non exhaustif de relations fondamentales* $a^2 = 1$, $b^2 = 1$, $c^2 = 1$, $(ab)^3 = 1$, $(ac)^3 = 1$, $(bc)^3 = 1$, par SOPHIE PICCARD. Neuchâtel, 1958; 1 fasc. 24 cm.

The Theory of Oscillations, by N. MINORSKY. Stanford University, s.d.; 1 vol. 23 cm.

Bibliography and Index to new genera, species, and varieties of Foraminifera for the

Year 1955, by HANS E. THALMANN, in *Journal of Paleontology*, vol. 32, nº 4, 1958. Stanford University, 1958; 1 fasc. 24 cm.

The Abastumani Astrophysical Observatory, by E. K. KHARADZE. Academy of Sciences of the U.R.S.S., 1958; 1 fasc. 19,5 cm.

Pesquisas enzimologicas, por JOSÉ BURGER. Vol. I. Belo Horizonte, Brasil, 1958; 1 fasc. 21,5 cm.

Contribução para a organização da tabela de composição quimica dos alimentos brasileiros, por JOSÉ BURGER. Vol. I. Belo Horizonte, Brasil, 1958; 1 fasc. 22 cm.

Ciba foundation symposium on amino acids and peptides with antimetabolic activity, by G. E. W. WOLSTENHOLME and CECILIA M. O'CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd, 1958; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 15 DÉCEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

Président de l'Académie.

M. **PAUL MONTEL** prononce l'allocution suivante :

MESSIEURS,

La science a perdu, cette année encore, de grands serviteurs. Des amitiés longues et fidèles se sont effondrées. L'image de nos rencontres du lundi est mutilée.

Nous retenons en effet de nos séances, moins le souvenir des exposés parfois ardus de nos Confrères, que l'empreinte laissée dans notre mémoire par leurs attitudes et leurs silhouettes. C'est la marche à grandes enjambées d'un Joliot-Curie affable et souriant, l'arrivée à pas menus d'un Caullery que l'âge essaie de courber, l'allure puissante d'un Révérend Père Lejay, la bonne grâce discrète et un peu narquoise d'un Mauguin, les allées et venues d'un Blaringhem bienveillant et doux.... Un jour vient où ces figures familières et leurs trajectoires disparaissent à jamais. Le fil est coupé qui les rattachait à la vie. Le décor de nos séances est changé.

Il l'a été rarement avec autant de cruauté que cette année où la Mort a frappé notre Compagnie à coups redoublés. Sept de nos Confrères, six de nos Correspondants ont disparu, envers qui, dans cette Séance solennelle, se tournent nos pensées et dont je voudrais rappeler le rôle et l'œuvre. Si cette longue énumération funèbre peut vous paraître pénible, je vous demande de m'en excuser en considérant que je remplis pour les nôtres un devoir que chacun de nous accomplit vis-à-vis des siens.

La mort prématurée de **JEAN-FRÉDÉRIC JOLIOT** a plongé dans le deuil tout le monde savant. L'ampleur de ses découvertes, l'éclat de ses réali-

sations, l'ardente foi de son enseignement avaient auréolé son nom d'un très grand prestige. Il n'est pas interdit de penser que, pour lui comme pour sa femme, née Irène Curie, la mort a été hâtée par l'utilisation, parfois imprudente, de rayonnements nocifs. Tous deux prix Nobel de Chimie, ils avaient apporté un nouveau lustre à la famille Curie déjà honorée par deux autres prix Nobel.

Ses découvertes sont éclatantes. Tout d'abord, l'étude de l'action d'un rayonnement d'uranium sur des éléments légers lui permet de mettre en évidence l'émission de particules que Chadwick reconnut comme neutres, les neutrons, qu'il examine avec soin dans des travaux poursuivis en commun avec sa femme. Ils sont aussi associés à la naissance de l'électron positif ou positon. Ils mettent en évidence le fait capital de la matérialisation d'un rayonnement et du phénomène inverse.

C'est alors la prodigieuse découverte de la radioactivité artificielle, en 1934, point culminant de leur carrière. Bientôt, la production d'une foule d'isotopes va conduire à des applications précieuses en Chimie, en Médecine, en Biologie, en Agriculture, dans l'Industrie.

A la tête des recherches nucléaires, Joliot dispose alors de puissants moyens d'action. Il dirige trois laboratoires, à Arcueil, à Ivry, au Collège de France. Son travail, ralenti sous l'occupation par son rôle dans le mouvement de Résistance, reprend et s'accroît à la Libération. Directeur du Centre national de la Recherche scientifique, Haut-Commissaire au Commissariat à l'Énergie atomique qu'il va créer de toutes pièces, il se dépense sans compter : mais la maladie le guette et bientôt le terrasse.

Expérimentateur d'une habileté surprenante, esprit pénétrant qui se dirige tout de suite vers le fait essentiel, âme généreuse et ardente, Frédéric Joliot fut un de ces grands créateurs et animateurs qui font la gloire de la Science française.

Eugène Darmois a parcouru une magnifique carrière toute unie de savant physicien et de grand universitaire.

Ses travaux de début, entrepris aux côtés d'Aimé Cotton, en Optique moléculaire, avaient laissé une profonde empreinte dans son esprit. Ils influenceront la plupart de ses recherches.

Sa première découverte concerne la séparation, par la mesure des pouvoirs rotatoires, des deux corps d'un mélange. Le « diagramme de Darmois » ainsi introduit fournit une méthode plus précise et plus rapide

que les procédés chimiques. Il arrive ainsi à isoler, dans l'essence de térébenthine, un principe maintenant exploité industriellement.

Certains acides en solution accroissent leur pouvoir rotatoire par l'addition de corps inactifs. Il montre que ce résultat est dû à la formation de composés complexes. L'étude de ces « complexes de Darmois » l'a conduit à la découverte de faits fondamentaux et a renouvelé bien des connaissances.

Ces travaux témoignent d'une habileté expérimentale remarquable et l'ont placé à la tête des chercheurs dans ce domaine. Aussi Eugène Darmois était-il président de nombreuses Sociétés de Chimie ou d'Électricité, tandis qu'il jouait un rôle important à la Société française de Physique dont il fut pendant treize ans le Secrétaire général.

Charles-Victor Mauguin est connu universellement pour ses travaux de Chimie et surtout de Cristallographie.

Il débuta en Chimie par des recherches sur les amides bromosodés qui établirent un lien étroit entre des substances importantes de la cellule vivante.

Il se tourna ensuite vers la Cristallographie et ne retourna à la Chimie qu'au cours de la guerre de 1914, où, après un séjour au front, il revint au laboratoire pour mettre au point divers gaz de combat dont l'armistice rendit l'emploi inutile, ce dont il se réjouit.

Ses travaux fondamentaux ont pour base l'analyse des propriétés des liquides anisotropes, appelés aussi cristaux liquides, découverts par Otto Lehmann, accueillis alors avec quelque scepticisme. Mauguin en établit la biréfringence et emporta l'adhésion des hésitants. Il étudia en particulier les structures hélicoïdales, l'action d'un champ électrique, le mouvement brownien.

Il aborde ensuite l'étude de la diffraction des rayons X par les réseaux cristallins découverte par Laue et qui avait fait l'objet des travaux des physiciens Bragg, père et fils. Il en répand les résultats en France, examine de nombreux minéraux, construit un spectrographe adapté à cette étude.

Élu le 1er mars 1937 dans la Section de Minéralogie de notre Compagnie, attentif à nos séances, bienveillant et affable, il était entouré de sympathie.

Fils et petit-fils d'agriculteurs, **Louis Blaringhem** a consacré sa vie à

enrichir les théories de la génétique végétale et leurs applications à l'agriculture. Il débuta à l'heure où le hollandais Hugo de Vries venait d'édifier la théorie des mutations ou variations brusques et héréditaires. Il les attribuait exclusivement à des causes internes. L'école française, fidèle aux idées de Lamarck, pensait que le milieu devait intervenir. Les recherches de Louis Blaringhem fournirent une éclatante justification de cette hypothèse.

Étudiant des mutilations du maïs, il mit en évidence l'apparition de mutations et créa des formes nouvelles de cette plante. Il appliqua sa méthode à de nombreuses variétés de maïs et à beaucoup d'autres familles végétales.

Des agriculteurs le sollicitèrent alors d'obtenir une sélection favorable des plantes cultivées. Pour les orges de brasserie, il parvint à isoler des lignées pures qu'il répartit, suivant le climat, dans les différentes régions de la France. Pour le lin, il créa six lignées sélectionnées, aussitôt distribuées aux producteurs.

A la fin de sa mobilisation pour la guerre de 1914, durant laquelle il mérita les plus flatteuses distinctions, il fut affecté au service des fabrications de l'aviation. On manquait de bois de noyer, pour la construction des hélices. Blaringhem inventa un mode d'injection qui hâtait le vieillissement de certains arbres, l'orme par exemple, et rétablit la situation.

Louis Blaringhem consacra 55 ans à la science et à l'enseignement avec un enthousiasme et un dévouement qui ne se démentirent jamais, sous des dehors toujours empreints de bienveillance et de douceur.

Maurice Caullery nous offre l'exemple d'une longue carrière, régulière et glorieuse, que ses talents d'observateur et d'expérimentateur jalonnent de succès ininterrompus.

Il commence ses recherches à la fin du siècle dernier à l'heure où, à la suite de Lacaze-Duthiers, une équipe de biologistes s'attaque à la faune marine, étude délicate et toute hérissée de controverses. Caullery se lance au combat aux côtés de son maître Alfred Giard et travaille en collaboration avec Félix Mesnil, son ami intime et bientôt allié de sa famille. Il étudie les organismes les plus étranges, les parasites les plus curieux. Ce sont les Ascidies dont la reproduction est asexuée, soumis à bien des dégradations au sein d'une espèce où l'individu est sacrifié à la masse. Ce sont les Épicarides, crustacés parasites de crustacés, aux structures

variant d'une manière extravagante. D'autres, plus complexes encore, ont des générations tantôt sexuées, tantôt asexuées, dont le cycle surprenant est unique dans le règne animal. Ici, c'est un parasite mâle qui devient femelle; là, un autre se dégradant au point de perdre la tête entière et tout le système nerveux central, sous l'action dominante de l'hôte parasite. Nombre d'autres espèces nous font connaître des transformations aussi variées que celles des insectes.

Grand professeur, remarquable écrivain scientifique, il a formé des élèves de haute qualité. Conducteur respecté de la biologie moderne, il a contribué puissamment à l'éclatant renouveau de cette science dans notre pays.

Le Révérend Père **Pierre Lejay**, fils et frère d'officiers de marine, est mort en mer, à bord du paquebot *Flandre*, au retour d'une Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques dont il était Vice-Président, réunie à Washington en septembre dernier. Il s'y était rendu, conscient du danger auquel l'exposait un organisme épuisé, mais, comme toujours, esclave discipliné du devoir.

Il avait débuté à l'Observatoire de Paris dans le service méridien et dans celui de l'Heure. Puis, en 1926, il se rendait à l'Observatoire de Zi Ka Wei, sommet d'un triangle fondamental pour l'établissement des longitudes mondiales. Les calculs furent achevés avec autant de célérité que de précision. Nommé directeur de cet Observatoire, il reprend l'étude des longitudes pour essayer de vérifier l'hypothèse de la dérive des continents, prépare la prédiction des typhons, s'intéresse de plus en plus à l'atmosphère, basse et haute.

Frappé par les inégalités des pendules astronomiques, il travaille avec Holweck à réaliser un pendule à lame élastique qui va devenir un outil remarquable pour l'étude de l'intensité de la pesanteur et établir les bases d'un réseau gravimétrique mondial.

Organisateur, réalisateur, physicien, il préside toutes les grandes institutions, nationales ou internationales, concernant la Géodésie, la Géophysique, la Radioélectricité scientifique, l'Année Géophysique internationale. Sa vie a été celle d'un grand missionnaire de la religion et de la science.

Dès ses premières études vers 1900 où se manifestent au cours des travaux pratiques son originalité et son adresse, **Robert Esnault-Pelterie**

s'est senti attiré par les problèmes que posait la naissance des transports aériens qui allaient doter d'une dimension nouvelle l'espace où se meut notre humanité.

Après avoir construit un cerf-volant de 18 m^2 qui lui permet d'étudier l'action du vent sous diverses incidences et effectué des expériences préliminaires sur un nouveau biplan, il introduit les ailerons mobiles à la place du gauchissement des surfaces portantes, modifie le fuselage et installe l'empennage arrière. Il invente, pour la conduite du vol, la commande par un seul levier vertical, le manche à balai, qui obtient un succès mondial. En 1917, il construit un frein qui atténue le choc à l'atterrissage et supprime le rebondissement. Pour la vérification de la solidité des organes de l'appareil, il effectue des essais sur l'avion retourné et chargé de sable. C'est ensuite l'introduction du moteur en étoile avec un nombre impair de cylindres comme ce moteur de 90 ch à 7 cylindres qu'il construit.

Il poursuit aussi de fructueuses recherches sur les turbines, les pompes, les compresseurs hydrauliques et se tourne enfin vers des recherches théoriques sur le calcul.

Et, il y a 30 ans, précurseur de l'exploration de la haute atmosphère par des fusées, il en établit les plans, et rédige un Ouvrage d'astronautique.

L'aviation doit à Robert Esnault-Pelterie des progrès considérables et l'astronautique, de grands espoirs.

Cecil Henry Desch, Correspondant anglais pour la Section de Chimie, fut un métallurgiste de grande envergure. Il a professé, comme chimiste et physicochimiste, au « King's College », de Londres et aux Universités de Glasgow et de Sheffield. Les sociétés savantes comme les sociétés industrielles se disputaient son concours et il a présidé nombre d'Associations de recherches notamment pour le fer et l'acier. Auteur de nombreux Ouvrages, il laisse un Traité de Métallographie devenu classique. Esprit encyclopédique, géologue, archéologue, sociologue, parlant beaucoup de langues, il a milité pour l'union des études scientifiques et des études humanistes.

Reginald Aldworth Daly, né au Canada, était Correspondant pour la Section de Géologie depuis 1946. Il fit d'abord une reconnaissance détaillée, le long du 49e parallèle, du Pacifique et des plaines de l'Ouest à travers les reliefs s'étendant à l'Est jusqu'aux Montagnes Rocheuses. Professeur à Cambridge, puis à Harvard, dans la chaire de Géologie, il entreprit de

nombreux voyages, aux îles Sainte-Hélène et de l'Ascension, en Afrique du Sud. Il est l'auteur d'une théorie de l'émersion dans le Pacifique de certaines îles coralliennes reposant sur la congélation et la fusion alternées des eaux.

Ami fidèle de notre pays, il intervint souvent et efficacement en faveur de nos compatriotes au cours de la guerre de 1914 où il servait dans l'armée américaine.

Henri Perrier de la Bâthie, Correspondant français pour la Section de Botanique, fut un naturaliste de grande renommée, un autodidacte d'un caractère indépendant et modeste. Son œuvre principale concerne l'île de Madagascar où il séjourna durant 35 ans se livrant à des explorations botaniques, géologiques, entomologiques qui ont donné lieu à des centaines de publications. De retour en France, il collabora étroitement avec notre Confrère Henri Humbert. C'est alors que commenca la publication de la *Flore de Madagascar et des Comores*, ouvrage d'environ 10 000 pages, abondamment illustré, dont 6 000 ont déjà paru. En 1923, le Livre sur *La Végétation à Madagascar* avait établi les caractères essentiels de la végétation autochtone et apporté des vues générales concernant les pays intertropicaux.

Henri Hitier, Correspondant français pour la Section d'Économie rurale, fut un des grands agronomes de notre pays. Après avoir complété ses études par des voyages en France et à l'étranger, examinant les exploitations agricoles, la nature des sols, des eaux, le climat, les modes de culture, il s'est consacré à l'Agriculture comparée : par la parole, dans son enseignement à l'Institut national agronomique; par l'action, dans la direction technique de l'exploitation de domaines parfois peu fertiles. Auteur de nombreuses monographies sur la Pologne, la Roumanie, l'Allemagne, de Traités, d'articles de vulgarisation, il a montré avec éclat l'importance de l'exploitation scientifique d'un domaine.

Louis Gallavardin, Correspondant français pour la Section de Médecine et Chirurgie, fut le chef de l'École de cardiologie lyonnaise. Observateur attentif et original, il ne se départit jamais d'une méthode rigoureuse. On lui doit environ 300 publications concernant les sujets suivants : arythmies, pathologie du myocarde, enfin, hypertensions artérielles et artérites des membres qui ont donné lieu à un important Traité et à de

nombreux articles. Avec lui disparaît un des représentants les plus autorisés de la cardiologie française.

Édouard Houdremont, né à Luxembourg, était Correspondant dans la Section des applications de la Science à l'Industrie. Métallurgiste de haute qualité, il s'est consacré à la fois à l'enseignement à Aix-la-Chapelle et aux recherches techniques, que ses fonctions de direction successivement aux aciéries de Crefeld, de Krupp, de Bochum lui ont suggérées.

Il a découvert l'origine des « flocons », ces défauts fréquents du métal, particulièrement graves pour les grosses pièces d'artillerie, et a réussi à y porter remède.

Auteur de nombreuses publications de sidérurgie, il laisse un traité magistral sur les aciers spéciaux qui fait autorité.

Ses sentiments pour notre pays s'étaient exprimés dans ce vœu qu'il avait émis de recevoir, au cours de son inhumation, une pelletée de terre française.

Cet exposé rapide d'une série de découvertes ressortissant à différentes disciplines montre une fois encore l'accélération du progrès scientifique et son emprise envahissante sur toutes les formes de l'activité humaine. Comme une discipline ne mérite vraiment le nom de science que lorsque les mathématiques l'ont pénétrée, on voit que toute notre vie est imprégnée par les mathématiques. Tous les actes et toutes les constructions des hommes en portent la trace et il n'est pas jusqu'à nos joies artistiques et à notre vie morale qui n'en subissent l'influence. La mathématique nous suit comme notre ombre jusque dans les plus humbles démarches de notre existence quotidienne.

L'éducation de l'enfant a longtemps reposé sur ces premiers éléments : lire, écrire et compter. Mais le dernier volet du triptyque domine maintenant les autres. Les heures de classe consacrées aux mathématiques augmentent, les écoles scientifiques ou techniques se multiplient, les diplômes se fractionnent et s'amenuisent pour être plus accessibles. Le pays réclame à grand fracas des techniciens, des ingénieurs, des professeurs.

Mais des cris d'alarme s'élèvent de tous côtés. Que va devenir l'homme sous le poids de ces activités mécaniques ou abstraites ?

« Peu à peu, écrit Jean Rostand dans son *Bestiaire d'amour*, l'homme naturel, l'homme vrai va céder la place à un homme artificiel, à un homme

scientifique, *homo biologicus*, créature nouvelle dans le monde.... » Déjà, Wells, dans *Les premiers hommes dans la Lune*, peut-être bientôt suivis des seconds, nous montrait les gardiens de troupeaux de cet astre dont le bras se terminait par un simple aiguillon. C'était pousser un peu loin la spécialisation.

Allons-nous voir se réaliser l'inquiétude exprimée par Juvénal : « Et propter vitam vivendi perdere causas... » ? Toute la noblesse de la pensée humaine va-t-elle sombrer dans l'océan des chiffres ? « Des robots ? ou des hommes ? » demande Hyacinthe Dubreuil dans un livre fortement documenté où apparaît l'angoisse de voir la race humaine s'acheminer vers l'automatisme des abeilles ou des fourmis.

Déjà, Lagrange voulait interdire à Cauchy les livres de mathématiques jusqu'au moment où sa culture littéraire et artistique serait suffisante.

Dans tous les postes où il importe de prendre ses responsabilités ou d'exercer un commandement, le chef a besoin de qualités morales et de valeur humaine. « Il faut, écrit Raoul Dautry dans *Métier d'homme*, qu'il connaisse les hommes qu'il emploie, les encourage, les aide, soutienne les faibles, relève les défaillants, qu'il ait de la sensibilité, de la générosité, du caractère, en un mot qu'il sache concevoir, vouloir et créer un ordre heureux. »

S'il s'agit de la carrière militaire, voici ce que le maréchal Foch écrit dans ses Mémoires : « Si le propre des études scientifiques, de la formation mathématique notamment, est d'habituer à considérer les grandeurs et les formes matérielles définies, comme aussi à préciser des idées sur ces sujets, à les enchaîner par un raisonnement implacable, et à façonner ainsi cet esprit à une méthode de pensée des plus rigoureuses, le propre des études de lettres, de philosophie et d'histoire est, avant tout, en quittant le monde de l'observation, de faire naître et de créer des idées sur le monde vivant et, par là, d'assouplir et d'élargir l'intelligence, au total de la maintenir en éveil, active et féconde, en présence du domaine de l'indéfini qu'ouvre la vie. »

S'il s'agit de la carrière médicale, écoutons Pasteur Vallery-Radot, dans *Médecine et Humanisme* : « Rassurer, guérir ou simplement donner des conseils qui aident à vivre : quelle tâche exaltante !... Pour être un vrai médecin, il faut donner beaucoup de soi : comment le pourrait-on si seule entrait en jeu la technicité ?... L'emprise persuasive du médecin est, bien

souvent, aussi importante pour la guérison du malade que la thérapeutique médicale. Le médecin qui ne verrait dans un malade qu'une machine humaine, qu'on peut mettre en formules et en équations, serait un piètre médecin. »

Comment acquérir cette formation de l'âme, cette culture qui se révèle indispensable dans toutes les professions ? Un moyen qui a fait ses preuves, qui a permis de former Claude Bernard, Pasteur, Henri Poincaré aussi bien que Balzac, Victor Hugo, Jaurès, est l'étude des grandes œuvres, anciennes ou modernes, de la littérature, de l'art, de l'histoire, de la philosophie. Cet enseignement constitue les études dites classiques.

« Ce qu'elles nous apprennent, dit Léon Bérard dans *Science et Humanisme*, d'après le témoignage des plus grands esprits de l'humanité, c'est ce qui ne varie guère à travers toutes les transformations des sociétés humaines, l'homme lui-même, avec ses grandeurs et ses misères, l'homme vu et connu par les caractères fonciers de sa nature et de sa condition.... L'enseignement humaniste ouvre devant les jeunes esprits, avec les livres qu'on étudie dans les classes, une somme de la sagesse humaine, un répertoire des plus longues expériences de l'humanité. »

Nous devons donner à notre pays des têtes bien pleines, mais avant tout des têtes bien faites.

Je donne la parole à M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques pour la lecture du palmarès.



PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1958.

MATHEMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, M. Fréchet.

PRIX CARRIÈRE (110.000fr). — Le prix est décerné à M. **Claude Chevalley**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses ouvrages sur les algèbres de Lie. *Rapporteur :* M. G. Julia.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

PRIX MONTYON (275.000fr). — Le prix est décerné à M. **Bernard Cuny**, ingénieur en chef d'artillerie navale, pour ses travaux d'optique appliquée à la mécanique de précision. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

PRIX FOURNEYRON (100.000fr). — Le prix est décerné à M. **René Chambaud**, ingénieur des arts et manufactures, conseiller scientifique de l'Institut technique du Bâtiment et des Travaux publics, pour ses travaux sur la résistance et le calcul des poutres à la flexion et à l'effort tranchant, en tenant compte des déformations plastiques. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

PRIX HENRI DE PARVILLE (200.000fr). — Le prix est décerné à Mlle **Huguette Delavault**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux concernant les transformations doubles de Laplace, Hankel, etc... et leurs applications à la physique mathématique. *Rapporteur :* M. H. Villat.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois, P. Tardi.

PRIX JULES-CÉSAR JANSSEN (Médaille). — La médaille est décernée à M. **André Lallemand**, astronome à l'Observatoire de Paris, pour l'ensemble de ses travaux, notamment pour sa réalisation d'un télescope électronique. *Rapporteur :* M. A. Couder.

PRIX ANTOINETTE JANSSEN (80.000fr). — Les arrérages sont attribués, pour les années 1958 à 1962, à M. **Georges Courtès**, aide-astronome à l'Observatoire de Marseille, pour ses travaux de spectroscopie interférentielle en astronomie. *Rapporteur :* M. A. Couder.

FONDATION FRÉDÉRIC FORTHUNY (80.000fr). — Un prix est décerné à M. **Jean-Claude Pecker**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Meudon, pour ses travaux sur la composition des étoiles et du soleil. *Rapporteur :* M. A. Pérard.

PRIX DESLANDRES (250.000fr). — Le prix est décerné à M. **Charles Fehrenbach**, directeur de l'Observatoire de Marseille, pour ses travaux de spectroscopie stellaire. *Rapporteur :* M. A. Couder.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard.

PRIX BINOUX (200.000fr). — Le prix est décerné à M. **André Gougenheim**, directeur du Service hydrographique de la Marine, pour ses travaux de géographie et de navigation. *Rapporteur :* M. D. Cot.

PRIX ALEXANDRE GIVRY (80.000fr). — Le prix est décerné à M. l'ingénieur général **André Brunel**, directeur-adjoint du Service hydrographique de la Marine, pour ses travaux d'hydrographie et de photogrammétrie. *Rapporteur :* M. D. Cot.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard.

PRIX PLUMEY (400.000fr). — Le prix est partagé entre :

M. **Serge Bindel**, ingénieur principal du Génie maritime, pour ses travaux sur les sous-marins. *Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon.

M. **Jacques Dupin**, chef du Département technique à la Société Nord-Aviation, pour ses travaux relatifs aux stato- et turboréacteurs et notamment dans leur emploi combiné. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin.

PRIX L. LACAZE (450.000fr). — Le prix est décerné à M. **Albert Arnulf**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux d'optique. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

PRIX FRANÇOIS HÉBERT (100.000fr). — Le prix est décerné à M. **Marc Van Lancker**, docteur ès sciences, pour ses travaux sur la thermodynamique des alliages. *Rapporteur :* M. E. Darmois.

PRIX HUGHES (170.000fr). — Le prix est décerné à M. **Anatole Abragam**, chef de service au Commissariat à l'énergie atomique, pour ses travaux sur le couplage des résonances magnétiques, nucléaire et électronique. *Rapporteur :* M. F. Perrin.

FONDATION CLÉMENT FÉLIX (110.000fr). — Un prix est décerné à M. **André Lagarrigue**, maître de conférences à l'École polytechnique, pour ses travaux sur les mésons et sur la réalisation de chambres à bulles. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : HENRI ABRAHAM, EUGÈNE BLOCH, GEORGES BRUHAT, LOUIS CARTAN, FERNAND HOLWECK (125.000fr). — Le prix est décerné à M. **Anatole Rogozinski**, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique, pour ses travaux sur les chambres à bulles à propane. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

CHIMIE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES. — Deux prix de 275.000fr sont décernés :

à M. **Roger Caillat**, chef du service de chimie des solides au Centre nucléaire de Saclay, pour ses études tendant à la protection du personnel qui travaille sur certains produits dangereux. *Rapporteur :* M. G. Chaudron ;

à M. **Louis Truffert**, ingénieur chef du Service de salubrité publique et industrielle au Laboratoire municipal de la Préfecture de police, pour l'ensemble de ses travaux relatifs à l'amélioration des arts insalubres. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

FONDATION CAHOURS (80.000fr). — Un prix est décerné à M. **Guy Rio**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (450.000fr). — Le prix est décerné à M. **Henri Normant**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique, notamment ceux qui concernent les magnésiens des dérivés halogénés de structure vinylique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

PRIX ÉMILE JUNGFLEISCH (800.000fr). — Le prix est décerné à M. **Marcel Frèrejacque**, sous-directeur au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

FONDATION CHARLES-ADAM GIRARD (80.000fr). — Un prix est décerné à M. **René Faivre**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour ses travaux sur la structure cristallographique des solides. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **Henri Normant**, lauréat du prix Paul Marguerite de La Charlonie. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine.

FONDATION EDMOND HÉBERT (80.000fr). — Le prix est décerné à MM. **Nicolas Grékoff**, ingénieur de recherches à l'Institut français du pétrole, et **Maurice Lys**, chef du laboratoire de micropaléontologie de l'Institut français du pétrole, pour leurs travaux sur les Ostracodes et les Conodontes utilisés pour l'étude stratigraphique des forages de recherches pétrolières. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PRIX JOSEPH LABBÉ (80.000fr). — Le prix est décerné à M. **Georges Dubourdieu**, assistant au Collège de France, pour ses travaux sur la minéralisation du gisement de fer de l'Ouenza et des régions voisines. *Rapporteur :* M. P. Fallot.

PRIX CARRIÈRE (110.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jean Ravier**, chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris, pour sa thèse sur le métamorphisme des terrains secondaires du Nord des Pyrénées. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

FONDS DES JEUNES GÉOLOGUES (53.000fr). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Jean Didon**, élève ingénieur agronome, pour ses recherches géologiques. *Rapporteur :* M. P. Fallot.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier. R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, N....

PRIX DE LA FONS MÉLICOCQ (80.000fr). — Le prix est décerné à Mme **Jacques Danzé**, née **Paule Corsin**, assistante à la Faculté des sciences de Lille, pour l'ensemble de ses travaux de paléobotanique du Nord de la France. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

PRIX JEAN RUFZ DE LAVISON (80.000fr). — Le prix est décerné à M. **Roger David**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, pour ses travaux de physiologie végétale relatifs surtout au métabolisme et à la multiplication du Pin maritime. *Rapporteur :* M. R. Combes.

PRIX FOULON (140.000fr). — Le prix est décerné à Mme **Jean Tardieu**, née **Marie-Laure Blot**, sous-directeur du Laboratoire de phanérogamie au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux sur les Ptéridophytes. *Rapporteur* : M. H. Humbert.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, P. Portier. É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Ch. Champy.

PRIX CUVIER (225.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jean-Jacques Legrand**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour l'ensemble de ses recherches sur la sexualité des Isopodes. *Rapporteur :* M. L. Fage.

PRIX SAVIGNY (170.000fr). — Le prix est décerné à M. **René Catala**, fondateur et directeur de la Station océanographique de Nouméa, pour ses travaux de zoologie marine en Nouvelle-Calédonie. *Rapporteur :* M. M. Caullery.

PRIX FOULON (140.000fr). — Le prix est décerné à M. **Charles Noirot**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur le polymorphisme des Termites. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, H. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine.

PRIX BIGOT DE MOROGUES (80.000fr). — Le prix est décerné à M. **Félicien Boeuf**, professeur honoraire à l'Institut national agronomique, pour l'ensemble de ses publications relatives à l'application de la génétique à l'amélioration des plantes cultivées. *Rapporteur :* M. Ph. Guinier.

PRIX FOULON (140.000fr). — Le prix est décerné à feu **Achille Urbain**, directeur honoraire au Muséum national d'histoire naturelle, pour ses travaux intéressant l'économie rurale. *Rapporteur :* M. Cl. Bressou.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX MONTYON (500.000fr). — Le prix est décerné à M. **J.-André Thomas**, professeur à la Faculté des

sciences de Paris, pour ses travaux sur le cœur et le poumon artificiels. *Rapporteur* : M. F. DE GAUDART D'ALLAINES.

PRIX BRÉANT (350.000fr). — Un prix est décerné à M. **André Thomas**, membre de l'Académie de médecine, médecin honoraire de l'Hôpital Saint-Joseph, et Mlle **Suzanne Autgaerden**, docteur en médecine, attachée au Laboratoire de physiologie de la Faculté de médecine de Paris, pour leurs travaux sur la physiopathologie du nouveau-né et du nourrisson. *Rapporteur* : M. G. GUILLAIN.

PRIX MÈGE (80.000fr). — Le prix est décerné à M. **Émile Delannoy**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, pour ses travaux sur la chirurgie de l'appareil digestif. *Rapporteur* : M. L. BAZY.

PRIX JEAN DAGNAN-BOUVERET (200.000fr). — Le prix est décerné à M. **Gaston Dastugue**, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pour ses travaux de pharmacodynamie et de chimie biologique. *Rapporteur* : M. J. TRÉFOUËL.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy.

PRIX ROBERGE ((250.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jean Cauchoix**, professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris, chirurgien de l'Hôpital Saint-Louis, pour ses travaux sur le traitement actuel des tuberculoses ostéo-articulaires. *Rapporteur* : M. L. BAZY.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (250.000fr). — Un prix est décerné à M. **Paul Dell** et à Mlle **Marthe Bonvallet**, neuro-physiologistes à l'Hôpital Henri Rousselle, pour leurs recherches sur la formation réticulée des centres nerveux. *Rapporteur* : M. R. COURRIER.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

PRIX MONTYON (275.000fr). — Le prix est décerné à M. **Daniel Bargeton**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur la physiologie respiratoire. *Rapporteur* : M. L. BINET.

PRIX POURAT (140.000fr).— Le prix est décerné à M. **Pierre Buser**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la physiologie des centres nerveux supérieurs. *Rapporteur* : M. P.-P. GRASSÉ.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commisssaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier, P. Chevenard, G. Poivilliers, G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin, N....

PRIX TRÉMONT (150.000fr). — Le prix est décerné à M. **Fernand Tesson**, ingénieur militaire en chef de l'Armement, pour ses travaux de balistique appliquée et ses études de souffleries supersoniques. *Rapporteur* : M. G. DARRIEUS.

PRIX DU CALCUL MÉCANIQUE (100.000fr). — Le prix est décerné à M. **Robert Lévi**, directeur des installations fixes de la Société nationale des Chemins de fer français, pour ses travaux sur la

programmation linéaire et la construction d'un prototype d'une machine analogique. *Rapporteur :* M. G. DARMOIS.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois, R. Brard.

PRIX MONTYON (275.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Jean Delhaye**, directeur de l'Observatoire de Besançon, pour ses travaux de statistique et de dynamique stellaires. *Rapporteur :* M. A. DANJON.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires: MM. P. Montel, A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier, É.-G. Barrillon, M. Caullery, A. Pérard.

PRIX HENRI DE PARVILLE (180.000^{fr}). — Le prix est décerné à MM. **René Risser**, professeur honoraire au Conservatoire national des arts et métiers, et **C.-Émile Traynard**, professeur honoraire à la Faculté des sciences de Marseille, pour leur ouvrage intitulé : *Les principes de la statistique mathématique*. *Rapporteur :* M. M. FRÉCHET.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES (2.000.000^{fr}). — Commissaires : MM. J. Hadamard, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet; H. Villat, A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray; Ch. Maurain, G. Fayet, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois; G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, D. Cot, G. Poivilliers, P. Tardi, R. Brard; F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin; L. de Broglie; M. de Broglie, A. de Gramont, C. Gutton, A. Pérard, P. Dassault; Ch. Camichel, P. Lejay, G. Dupouy, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann; G. Darrieus, H. Parodi.

Le prix est décerné à M. **Paul Lévy**, professeur à l'École polytechnique, pour l'ensemble de ses travaux de mathématiques. *Rapporteur :* M. G. DARMOIS.

PRIX ALHUMBERT (80.000^{fr}). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, A. Pérard, R. Garnier.

Le prix est décerné à M. **Nicolas Baganas**, chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux d'analyse mathématique. *Rapporteur :* M. P. MONTEL.

PRIX BORDIN (250.000^{fr}). — Commissaires : MM. M. Caullery, É. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, Ch. Dufraisse.

Le prix est décerné à M. **Jean-Albert Gautier**, professeur à la Faculté de pharmacie, pour l'ensemble de son œuvre en chimie organique et chimie analytique appliquée. *Rapporteur :* M. R. SOUÈGES.

PRIX GEGNER. — Commissaires : P. Montel, A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix de 225.000^{fr} est décerné à MM. **Auguste Ennuyer** et **Jean-Pierre Bataini**, médecin-chef et assistant à la Fondation Curie, pour leur ouvrage sur *Les tumeurs de l'amygdale et de la région vélopalatine*. *Rapporteur :* M. A. LACASSAGNE.

Un prix de 100.000fr est décerné à M. **André Martinot-Lagarde**, directeur de l'Institut de mécanique des fluides de Lille, pour ses travaux ayant trait à l'équilibre des fluides. *Rapporteur :* M. A. PÉRARD.

PRIX PETIT D'ORMOY (700.000fr). — Commissaires : MM. M. Caullery, M. Delépine, É. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Ch. Champy, Ph. Guinier.

Le prix est décerné à M. **Georges Teissier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de zoologie et de biologie. *Rapporteur :* M. L. FAGE.

PRIX ESTRADE-DELCROS (150.000fr). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, A. Pérard, R. Garnier, R. Brard.

Le prix est décerné à M. **Robert Mazet**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour l'ensemble de ses travaux concernant la mécanique et la théorie des oscillations. *Rapporteur :* M. H. VILLAT.

PRIX SAINTOUR (180.000fr). — Commissaires : MM. M. Caullery, M. Delépine, É. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, Ch. Dufraisse.

Le prix est décerné à M. **Didier Bertrand**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux de chimie biologique et, plus particulièrement, ses recherches concernant les oligo-éléments dans les substances naturelles. *Rapporteur :* M. M. DELÉPINE.

PRIX THORLET (250.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Gegner.

Le prix est décerné à M. **Louis Chauvois**, docteur en médecine, pour son ouvrage intitulé : *William Harvey. Son temps. Ses découvertes. Sa méthode. Rapporteur :* M. P. PORTIER.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (600.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Gegner.

Le prix est décerné à M. **Pierre Grabar**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses recherches sur les protéines et l'immunochimie. *Rapporteur :* M. J. TRÉFOUËL.

PRIX MILLET-RONSSIN (160.000fr). — Commissaires : MM. R. Courrier, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, R. Souèges, R. Heim, É. Roubaud, L. Fage.

Le prix est décerné à M. **Paul Wernert**, géologue anthropologiste, pour ses travaux sur le quaternaire alsacien. *Rapporteur :* M. CH. JACOB.

PRIX GÉNÉRAL MUTEAU (120.000fr). — Commissaires : MM. L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, G. Darrieus, P. Dassault.

Le prix est décerné à M. **Jean-Jacques Barré**, ingénieur en chef militaire des fabrications de l'armement, pour ses travaux d'astronautique et les réalisations d'engins dont il a établi les projets. *Rapporteur :* M. P. DASSAULT.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (120.000fr). — Commissaires : MM. P. Montel, L. de Broglie, R. Courrier, J. Cabannes, G. Ribaud, G. Bertrand, P. Lebeau, P. Portier, L. Binet.

Le prix est décerné à MM. **Jean Talairach**, neuro-chirurgien adjoint à l'Hôpital Sainte-Anne, **Marcel David**, neuro-chirurgien à l'Hôpital Sainte-Anne, **Pierre Tournoux**, spécialiste des hôpitaux militaires, **Hernando Corredor** et **Tomislav Kvasina**, docteurs en médecine, pour leurs travaux sur l'anatomie stéréotaxique et ses applications en chirurgie cérébrale et leur *Atlas d'anatomie stéréotaxique. Repérage radiologique indirect des noyaux gris centraux, des régions mésocéphalo-sous-optique et hypothalamique de l'Homme. Rapporteur :* M. G. GUILLAIN.

PRIX LAMB (1.500.000fr). — Commissaires : MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin.

Le prix est décerné à MM. **Pierre Girardin**, **Antonin Collet-Billon**, **Jean Sevestre**, ingénieurs en chef des fabrications d'armement, pour leurs études et réalisations concernant des engins français sol-air. *Rapporteur :* M. M. ROY.

PRIX PAUL GALLET (100.000fr). — Commissaires : Mêmes Commissaires que pour le prix Général Muteau.

Le prix est décerné à M. **Bertrand Imbert**, ingénieur hydrographe de la Marine, pour les études scientifiques effectuées au cours de sa mission dans l'Antarctique. *Rapporteur :* M. P. LEJAY.

PRIX DU DOCTEUR ET DE Mme HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Ch. Champy, R. Fabre.

Deux prix de diététique, de 80.000fr, sont décernés :

à Mme **Magdelaine Martinet**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses recherches sur les hyper-vitaminoses. *Rapporteur :* M. L. Binet;

à M. **Paul Fournier**, pharmacien, pour ses diverses recherches alimentaires. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

Deux prix d'enseignement ménager, de 80.000fr, sont décernés :

à Mlle **Claire Chaput**, inspectrice générale honoraire de l'enseignement manuel et ménager des Écoles de Paris et du Département de la Seine, pour ses ouvrages relatifs à la couture et à l'enseignement ménager. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

à Mlle **Simone Pierrisnard**, directrice de l'École ménagère agricole de Gap, pour ses travaux sur le problème féminin agricole dans un département montagneux de cultures familiales. *Rapporteur :* M. M. Lemoigne.

Un prix de chimie biologique, de 80.000fr, est décerné à M. **Jean Guérillot**, professeur à l'École nationale d'agriculture de Grignon, pour ses études sur l'épuisement des sols et ses divers travaux de chimie biologique. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX JEAN-MARIE LE GOFF (80.000fr). — Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, G. Guillain, Ch. Champy.

Le prix est décerné à M. **Jean Jomain**, chirurgien urologue de l'Institut Gustave Roussy, pour ses recherches sur le traitement des tumeurs de la vessie par le cobalt radioactif. *Rapporteur :* M. L. Bazy.

PRIX LOUIS BONNEAU (250.000fr). — Commissaires : MM. P. Montel, A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Bernard Pullman**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, et à Mme **Bernard Pullman**, née **Alberte Bucher**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour leurs travaux sur l'application des principes de la mécanique ondulatoire à l'étude théorique des substances cancérogènes. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX DE L'INSTITUT
DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (80.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Louis Bonneau.

Le prix est décerné à M. **Guy Emschwiller**, professeur à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, pour la publication de son *Cours de chimie physique*. *Rapporteur :* M. J. Duclaux.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (160.000fr). — Mêmes Commissaires que pour le prix Louis Bonneau,

Le prix est décerné au commandant **Jacques-Yves Cousteau**, directeur de l'Institut océanographique de Monaco, pour les éminents services rendus à l'Océanographie et ses propres recherches dans ce domaine. *Rapporteur :* M. L. Fage.

FONDATION JAFFÉ (1.500.000fr). — Commissaires : MM. P. Montel, A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier.

Un prix est décerné à M. **Jean-François Denisse**, astronome titulaire à l'Observatoire de Paris, pour ses travaux se rapportant aux radio-sources galactiques et extra-galactiques, à l'étude des antennes multiples, aux phénomènes de scintillation, au mécanisme des émissions. *Rapporteur :* M. A. Danjon.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. P. Montel, L. de Broglie, R. Courrier, G. Bertrand, M. de Broglie.

Les subventions suivantes sont accordées :

— 250.000fr à M. **Paul Vayssière**, professeur au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'amélioration de l'Harmas de Fabre, à Sérignan, Vaucluse;

— 1.000.000fr à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour son amélioration matérielle;

— 146.000fr à l'**Institut national agronomique**, pour l'équipement en lumière artificielle d'une serre-laboratoire.

— 350.000fr à la **Fédération française des Sociétés de sciences naturelles**, pour contribuer à la publication du 63e volume de la *Faune de France* dû à M. Vandel et consacré aux Isopodes terrestres ;

— 400.000fr à l'**Observatoire de Nice**, pour l'achat de publications destinées à sa Bibliothèque;

— 100.000fr à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

— 40.000fr à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

FONDS DES LABORATOIRES. — Mêmes Commissaires que pour le prix Louis Bonneau.

Huit prix de 150.000fr sont décernés à :

M. **Radoslav Andjus**, directeur de l'Institut de physiologie de l'Université de Belgrade, pour ses travaux sur l'hypothermie chez les Homéothermes. *Rapporteur :* M. M. Fontaine ;

M. **Louis-Maurice Castex**, ingénieur en chef au Laboratoire d'hydraulique de l'Université de Toulouse, pour ses recherches hydrauliques. *Rapporteur :* M. L. Escande ;

M. **Paul Couteau**, assistant à l'Observatoire de Nice, pour ses recherches sur les étoiles « Naines-Blanches ». *Rapporteur :* M. G. Fayet ;

M. **Jean Cruset**, ingénieur en chef géographe à l'Institut géographique national, pour son ouvrage intitulé : *Optique appliquée et photographie. Rapporteurs :* MM. G. Poivilliers et P. Tardi ;

M. **Roland Maze**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études des grandes gerbes cosmiques. *Rapporteurs :* MM. L. Leprince-Ringuet et F. Perrin ;

Mme **Pierre Mialhe**, née **Cécile Voloss**, chargée de recherches au Laboratoire d'histophysiologie du Collège de France, pour sa thèse intitulée : *Posthypophyse et activité corticotrope. Rapporteur :* M. R. Courrier ;

M. **Nicolas Perakis**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour sa nouvelle méthode thermomagnétique d'étude des semi-conducteurs. *Rapporteur :* M. G. Ribaud ;

MM. **Émile Stauff**, ingénieur militaire de l'Air et **Léon Beaussart**, ingénieur à la Société Nord-Aviation, pour leur mise au point d'engins à courte et moyenne distances. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET. — Mêmes Commissaires que pour le prix Louis Bonneau.

Un prix de 350.000fr est décerné à M. **Gérard Petiau**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de physique théorique. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

Deux prix de 200.000fr sont décernés :

à M. **Marc Krasner**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux d'algèbre sur les corps valués. *Rapporteur :* M. R. Garnier ;

à M. **Damien Malé**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Marseille, pour ses travaux consacrés à l'étude des propriétés optiques des couches minces solides. *Rapporteur :* M. A. Pérard.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Christian Saint Guilhem**, né à Boulogne-Billancourt (Seine), le 5 juin 1937, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1958, avec le n° 1 ou 2 de l'École polytechnique, dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Christian Saint Guilhem**, entré premier à l'École des mines, **80.000**^{fr} ;

— M. **Lionel Stoleru**, entré second à l'École des mines, **40.000**^{fr};

— M. **Guy Laval**, entré premier à l'École des ponts et chaussées, **80.000**^{fr} ;

— M. **Daniel Rousseau**, entré second à l'École des ponts et chaussées, **40.000**^{fr}.

FONDATION GIRBAL-BARAL (120.000^{fr}). — Une allocation est accordée à Mme **Gérard Lambert**, née **Marianne Kreczmer**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la structure des cristaux de FLi soumis à un bombardement de neutrons dans un réacteur.

FONDATION RICHARD (80.000^{fr}). — Commissaires : MM. P. Montel, A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Une bourse est accordée à M. **François Vincent**, attaché de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études, au Musée océanographique de Monaco, des émissions acoustiques des Dauphins. *Rapporteur :* M. M. FONTAINE.

FONDS D'ASSISTANCE. — Mêmes Commissaires que pour la fondation Richard.

Sur ce fonds constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1958, une somme de 2.321.000^{fr}.

LECTURE.

M. ROBERT COURRIER, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et les travaux de René Leriche, Membre de la Section de Médecine et Chirurgie.* Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. IV.

L. B. R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 DÉCEMBRE 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le lundi 5 janvier 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La théorie des résidus sur une variété analytique complexe.* Note de M. **Jean Leray**.

H. Poincaré a défini la *forme-résidu* d'une forme différentielle *fermée*, ayant une singularité polaire d'ordre 1 sur une sous-variété S. Dans l'anneau des formes régulières hors de S, holomorphes ou *non*, nulles sur S′ de toute forme *fermée* φ est cohomologue à des formes ayant sur S des singularités polaires d'ordre 1 ; leurs résidus constituent une classe de cohomologie de S rel. S′ : c'est la *classe-résidu* de φ.

1. Notations. — X est une variété analytique complexe, de dimension complexe l; $S_1, \ldots, S_m, S'_1, \ldots, S'_M, S''$ en sont des sous-variétés analytiques complexes, régulières, de codimension 1, en position générale

$$S = S_1 \cap \ldots \cap S_m; \qquad S' = S'_1 \cup \ldots \cup S'_M.$$

S_i a, près de $y \in S_i$, une équation locale

$$S_i : \quad s_i(x, y) = 0,$$

$s_i(x, y)$ étant une fonction de x, définie et holomorphe près de y; $\mathrm{grd}_x s_i \neq 0$.

Une forme différentielle *régulière* sur X sera une forme extérieure $\varphi(x)$ des différentielles des parties réelles et imaginaires des coordonnées de $x \in X$; ses coefficients seront des fonctions numériques complexes, indéfiniment dérivables, de x. On dit $\varphi(x)$ *fermée* quand $d\varphi = 0$. On dit que $\varphi(x)$, régulière sur $X - S_1$, a une singularité *polaire* d'ordre p sur S_1 quand $s_1(x, y)^p \varphi(x)$ est régulière près de tout point y de S_1.

2. Forme-résidu. — ($m = 1 : S = S_1$). Soit $\varphi(x)$ une forme *fermée* de $X - S$ ayant sur S *une singularité polaire d'ordre* 1. Alors en chaque point $y \in S$ existent des formes ψ et θ telles que

$$\varphi(x) = \frac{ds(x, y)}{s(x, y)} \wedge \psi(x, y) + \theta(x, y) \qquad \text{pour} \quad dy = 0;$$

la restriction de $\psi(x, y)$ à S ne dépend que de φ et S : c'est une forme *fermée* de S [Poincaré ([4]), de Rham ([5])]; notons-la

$$\text{rés}[\varphi] = \left.\frac{s\varphi}{ds}\right|_S.$$

Si $\varphi = 0$ sur S', alors rés $[\varphi] = 0$ sur S'. Si φ est holomorphe, alors rés $[\varphi]$ est holomorphe; c'est encore vrai, pour $d^0\varphi < l$, si l'on permet à S des points singuliers où $\text{grd}_x s = 0$, $\text{Hessien}_x(s) \neq 0$: rés $[\varphi]$ est la restriction à S de formes holomorphes en ces points : de Rham [[6]],

Exemple. — Si $\varphi(x) = [f(x, y)/s(x, y)]\, dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_l$, $f(x, y)$ étant une fonction de x régulière près de y, alors

$$\text{rés}[\varphi] = f\frac{dx_2 \wedge \ldots \wedge dx_l}{s_{x_1}} = -f\frac{dx_1 \wedge dx_3 \wedge \ldots \wedge dx_l}{s_{x_2}} = \ldots.$$

3. Formule du résidu. — ($m = 1$). Notons $H_c(S, S')$ le groupe d'homologie, à supports compacts et à coefficients entiers, de S relativement à S'. Soit γ un cycle compact de S rel. S'. On peut construire un cycle $\delta\gamma$ de $X - S$ rel. S', fibré par des circonférences enlaçant une fois S, la base de cette fibration étant γ, un point de $\delta\gamma$ et sa projection sur γ appartenant à S' simultanément. δ induit un homomorphisme

$$\delta : \quad H_c(S, S') \to H_c(X - S, S')$$

qui sera nommé *cobord*; en effet, si S' est vide, $H_c(S, S') = H_c(S)$, $H_c(X - S)$ et δ s'identifient aux anneaux de cohomologie de S, de $X - S$ et à l'homomorphisme cobord de la cohomologie à supports compacts ([3]).

On a *la formule du résidu*, où $h(S, S') \in H_c(S, S')$, $\dim h = d^0\varphi - 1$:

$$\int_{\delta h(S, S')} \varphi = 2\pi i \int_{h(S, S')} \text{rés}[\varphi].$$

δ appartient à un triplet exact d'homomorphismes [si S' est vide, *voir* ([3])] :

$$\begin{array}{ccc} H_c(X, S') & & \\ \pi \downarrow & \nwarrow \iota & \\ H_c(S, S') & \xrightarrow{\delta} & H_c(X - S, S') \end{array}$$

$\dim \pi = -2$; $\dim \iota = 0$

$\dim \delta = 1$

ι est induit par l'application identique de $X - S$ dans X; π est induit par l'intersection par S.

$\delta^{-1} h(X - S, S')$ est l'ensemble des classes d'homologie $h(S, S')$ des intersections par S des chaînes de X dont le bord est dans $h(X - S, S')$: on peut donc énoncer la formule du résidu comme l'ont fait Poincaré et de Rham.

4. Définition de la classe-résidu. — $(m = 1)$. Nommons forme de (X, S') toute forme différentielle *régulière* de X, nulle sur S'. L'anneau de cohomologie $H^*(X, S')$ des formes de (X, S'), est l'anneau de cohomologie, à coefficients numériques complexes et à supports arbitraires, de X relativement à S'.

Théorème. — *Soit* $\varphi(x)$ *une forme* fermée *de* $(X - S, S')$; *elle est cohomologue dans* $(X - S, S')$ *à des formes ayant sur* S *des singularités polaires d'ordre* 1; *leurs formes-résidus constituent une classe de cohomologie de* (S, S').

Cette classe est nommée *classe-résidu* de φ et est notée

$$\text{Rés}[\varphi] = \text{Rés}[h^*(X - S, S')],$$

h^* étant la classe de φ. Évidemment

$$\text{rés}[\varphi] \in \text{Rés}[\varphi] \qquad \text{si rés}[\varphi] \text{ existe};$$

$$\int_{\delta h(S, S')} \varphi = 2\pi i \int_{h(S, S')} \text{Rés}[\varphi].$$

Note. — Ce théorème serait faux si l'on remplaçait l'anneau des formes régulières par celui des formes holomorphes.

Note. — Si $l = 1$, nous nommons donc $\text{Rés}[f(x)\,dx]$ les nombres nommés habituellement résidus de f.

Preuve. — Vu les traités de Lefschetz [2] et de Rham [7], $H^*(X)$ est le dual de $H_c(X)$. De l'exactitude des triplets d'homologie et cohomologie relative (n° 5), résulte alors que $H^*(X, S')$ est le dual de $H_c(X, S')$. On peut donc définir le triplet δ^*, ι^*, π^* transposé de δ, ι, π :

$$\int_{\delta h} h^* = \int_h \delta^* h^*; \qquad \ldots.$$

Son exactitude permet de construire π^*, puis δ^* par des opérations de calcul différentiel. Évidemment : $\delta^* = 2\pi i\,\text{Rés}$.

5. Propriétés de la classe-résidu. — $(m = 1)$. $H^*(X - S, S')$ et $H^*(S, S')$ sont des algèbres sur $H^*(X)$ et Rés est un homomorphisme d'algèbre :

$$\text{Rés}[h^*(X - S, S').h^*(X)] = \text{Rés}[h^s(X - S, S')].h^*(X).$$

Notons p^*, i^*, ∂^* le triplet exact de la cohomologie relative : p^* est induit par l'application identique de l'anneau des formes de $(X - S, S'' \cup S')$ ou de $(S, S'' \cup S')$ dans celui de $(X - S, S')$ ou (S, S'); i^* est induit par la restriction

à S'' ; ∂^* est le cobord. Dans le diagramme

$$\begin{array}{ccccc}
H^*(X-S, S') & & \xrightarrow{\text{Rés}} & & H^*(S, S') \\
\Big\downarrow i^* & \nwarrow p^* & & p^* \nearrow & \Big\downarrow i^* \\
& & H^*(X-S, S''\cup S') \overset{\text{Rés}}{\rightarrow} H^*(S, S''\cup S') & & \\
& \nearrow \partial^* & & \nwarrow \partial^* & \\
H^*(S''-S\cap S'', S') & & \xrightarrow{\text{Rés}} & & H^*(S\cap S'', S')
\end{array}$$

on a les règles de commutation :

$$\text{Rés}\, p^* = p^*\, \text{Rés}, \qquad \text{Rés}\, i^* = i^*\, \text{Rés}, \qquad \text{Rés}\, \partial^* = -\partial^*\, \text{Rés}.$$

6. Résidus composés. — $(m > 1)$. En composant les homomorphismes

$$H_c(S, S') \ldots \overset{\delta}{\rightarrow} H_c(S_1 \cap \ldots \cap S_i - S_{i+1} \cup \ldots \cup S_m, S') \overset{\delta}{\rightarrow} \ldots H_c(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S')$$
$$H^*(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S') \ldots \overset{\text{Rés}}{\rightarrow} H^*(S_1 \cap \ldots \cap S_i - S_{i+1} \cup \ldots \cup S_m, S') \overset{\text{Rés}}{\rightarrow} \ldots H^*(S, S')$$

on définit le cobord composé δ^m et le résidu composé Rés^m :

$$\delta^m : \ H_c(S, S') \rightarrow H_c(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S');$$
$$\text{Rés}^m : \ H^*(X - S_1 \cup \ldots \cup S_m, S') \rightarrow H^*(S, S');$$
$$\int_{\delta^m h} \varphi = (2\pi i)^m \int_h \text{Rés}^m[\varphi];$$

on peut aussi définir rés^m. Ces compositions de δ, Rés et rés sont *associatives* et *anticommutatives* : permuter deux des S_i les change de signe.

7. Cas où $S_1, \ldots, S_m$ ont des équations globales. — Supposons que chaque S_i possède une équation globale près de S :

$$S_i : \ s_i(x) = 0 \qquad [s_i(x) \text{ holomorphe près de } S].$$

Soit $\varphi(x)$ une forme régulière sur X, telle que

$$d\varphi = 0, \qquad ds_1 \wedge \varphi = 0, \qquad \ldots, \qquad ds_m \wedge \varphi = 0.$$

Alors $\text{Rés}^m(s_1^{-p} \ldots s_m^{-q} \varphi)$ est défini quels que soient les entiers positifs $p, \ldots, q$ et peut s'obtenir par *la construction* [8] *de Gelfand et Šilov* [1] que voici : il existe des formes ϖ, ϖ_i, ϖ_{ij}, $\ldots$ $(i, j = 1, \ldots, m)$ telles que

$$\varphi = ds_1 \wedge \ldots \wedge ds_m \wedge \varpi,$$
$$d\varpi = ds_1 \wedge \varpi_1 + \ldots + ds_m \wedge \varpi_m,$$
$$d\varpi_{i\ldots j} = ds_1 \wedge \varpi_{i\ldots j1} + \ldots + ds_m \wedge \varpi_{i\ldots jm};$$

de quelque façon qu'on choisisse ces formes, on a sur S :

$$\varpi_{p\ldots q}|_S \in p! \ldots q!\, \text{Rés}^m \left[\frac{\varphi(x)}{s_1^{1+p}(x) \ldots s_m^{1+q}(x)} \right].$$

8. NOTATION DIFFÉRENTIELLE DU RÉSIDU. — La construction qui précède suggère la notation suivante, que nous utiliserons ultérieurement : Soit $\omega(x, y)$ une forme de x, définie et *régulière* près de chaque point y de S, *nulle* sur S′, telle que la forme

$$\varphi(x) = \frac{\omega(x, y)}{s_1^{1+p}(x, y) \ldots s_m^{1+q}(x, y)}$$

soit *indépendante* de y et *fermée*; Rés$^m[\varphi]$ est définie; c'est une *classe de cohomologie* de (S, S′); nous la noterons comme suit :

$$\left.\frac{d^{p+\ldots+q}[\omega(x, y)]}{ds_1(x, y)^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m(x, y)^{1+q}}\right|_{(S, S')} = p! \ldots q! \,\text{Rés}^m\left[\frac{\omega(x, y)}{s_1(x, y)^{1+p} \ldots s_m(x, y)^{1+q}}\right].$$

Si $p = \ldots = q = 0$, rés$^m[\varphi]$ est définie; c'est une *forme* de S, *nulle* sur S′, appartenant à la classe précédente; nous noterons cette forme

$$\left.\frac{\omega(x, y)}{ds_1(x, y) \wedge \ldots \wedge ds_m(x, y)}\right|_S = \text{rés}^m\left[\frac{\omega(x, y)}{s_1(x, y) \ldots s_m(x, y)}\right].$$

(1) GELFAND et ŜILOV, *Les fonctions généralisées et leurs opérations*, I, 1958, chap. III, § 1, nº 5, p. 261.

(2) S. LEFSCHETZ, *Algebraic Topology*, 1942.

(3) J. LERAY, *J. Math. pures et appl.*, **24**, 1945, chap. IV, § 1, p. 170; *Comm. Math. Helv.*, **20**, 1947, p. 177.

(4) H. POINCARÉ, *Acta Mathematica*, **9**, 1886, p. 321-380.

(5) G. DE RHAM, *Enseignement mathématique*, **35**, 1936, p. 213-228.

(6) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, **28**, 1954, p. 346-352.

(7) G. DE RHAM, *Variétés différentiables*, 1955.

(8) J'avais moi-même utilisé cette construction, *Congrès math. canadien*, 1955 (Notes miméographiées).

PHYSIOLOGIE. — *Sur la détermination du point cryoscopique du milieu intra-cellulaire du muscle de chien*. Note de MM. **LÉON BINET**, **PIERRE TANRET** et Mlle **MADELEINE MARQUIS** (1).

Les méthodes usuellement adoptées par les auteurs contemporains pour la détermination du point cryoscopique du milieu intra-cellulaire du muscle (δ) dérivent de celle qui a été indiquée en 1924 par L. Lapicque (2) pour la détermination de cette valeur dans le suc des milieux végétaux. Les résultats publiés montrent à quel point le principe et les applications de cette méthode paraissent incertains lorsqu'on veut l'utiliser pour l'étude des tissus animaux.

Le présent travail a pour but d'analyser les principales difficultés de ce problème, et de donner, par la comparaison des résultats obtenus par

telles ou telles modifications de la technique, une estimation de la valeur de δ aussi approchée que possible de celle qui existe chez le vivant.

Le principe de la méthode de Lapicque, principe que nous serons conduits à vérifier, est l'établissement d'une égalisation des pressions osmotiques entre les liquides contenus dans un échantillon de tissu et le bain d'eau distillée dans lequel on le plonge. La détermination du Δt de ce bain et du rapport des masses liquidiennes initialement en présence permettent de calculer le Δt initial de l'ensemble des liquides intra-tissulaires. Encore faut-il faire la part des liquides extra-cellulaires nécessairement amenés par l'échantillon de tissu. On peut en faire une estimation par le dosage du Cl que l'ensemble des auteurs admet être contenu quasi-exclusivement dans l'eau des liquides extra-cellulaires, à un taux sensiblement égal à celui qu'il a dans l'eau du plasma. La précision du calcul de δ dépendra donc essentiellement de celle de la lecture du Δt du bain : avec un entraînement suffisant, celui-ci peut être estimé à $\pm$ 0°,005 près. Il y a donc avantage à réduire au minimum le volume de l'eau du bain, pour que l'erreur relative portant sur la mesure de son Δt soit aussi faible que possible. Mais l'on est limité dans cette voie, car l'équilibre osmotique tarde à s'établir si l'échantillon baigne dans un poids d'eau trop faible par rapport à son propre poids. On a fixé par tâtonnements entre 15 et 30 % les valeurs de ce rapport qui paraissent donner l'erreur globale la plus faible. Cette erreur a d'ailleurs été calculée pour chacune de nos expériences.

Cette méthode soulève une série d'objections, notamment :

a. L'isotonie entre le muscle et l'eau qui le baigne met un certain temps pour s'établir;

b. Pendant ce temps joue l'autolyse, et l'équilibre risque de n'être jamais atteint.

Pour juger de l'incidence de ces causes perturbatrices sur le calcul de δ, nous avons comparé deux groupes d'expériences.

I. Dans le premier groupe, la vitesse de diffusion a été rendue aussi grande que possible.

II. Dans le deuxième groupe, on a cherché à inhiber au mieux les processus d'autolyse.

Dans toutes ces expériences, on a prélevé des fragments de muscle de la cuisse sur des animaux vivants endormis au chloralose et à demi saignés. Les fragments de 2 à 3 g sont rapidement nettoyés, essorés et pesés. La durée de ces manipulations est en moyenne de 3 mn.

I. Premier groupe : les échantillons correspondants ont été immédiatement congelés dans l'azote liquide et broyés en poudre fine dans ce milieu.

a. Une partie de cette poudre a été introduite immédiatement dans le

cryoscope avec un volume déterminé d'eau distillée. La durée moyenne de l'immersion a été de 12 mn.

19 mesures portant sur 7 chiens ont donné, pour δ, des valeurs s'étalant entre — 0°,693 et — 0°,939; moyenne, — 0°,816, $\sigma \pm 0,065$; erreur expérimentale moyenne, $\pm$ 0°,052.

b. Une autre partie de cette poudre a été mise dans un volume d'eau déterminé et conservé 1 à 2 h à + 4°. Les valeurs de δ, obtenues après ce délai, ne diffèrent pas significativement des valeurs acquises par détermination immédiate.

c. Une autre partie de cette poudre congelée est conservée à — 10° dans des vases fermés. On en prélève des échantillons au bout de 8, 24, 30 et 48 h. La détermination du δ de ces échantillons donne des valeurs qui ne diffèrent pas significativement de celles obtenues par des mesures immédiates : dans ces conditions de conservation l'autolyse ne joue pas.

Ainsi, l'ensemble des mesures cryoscopiques faites sur ce broyat de muscle congelé forme un tout homogène. Sur le groupe de 7 chiens, les 31 mesures faites par ces différentes techniques donnent, pour δ, des valeurs qui restent comprises entre —0°,693 et —0°,939; moyenne, —0°,81, $\sigma \pm 0,057$; erreur expérimentale moyenne, $\pm$ 0°,055. Il n'est pas inutile de souligner que l'écart-type et l'erreur expérimentale moyenne ont sensiblement la même valeur. On constate qu'environ 95 % des résultats (29 sur 31) sont compris entre la moyenne $\pm$ 2 fois l'erreur expérimentale moyenne. Si donc l'erreur sur le point cryoscopique du bain a pu être, dans certaines expériences, de l'ordre de $\pm$ 0°,01, c'est-à-dire le double de l'erreur habituelle, 95 % des résultats se trouvent couverts par les variations aléatoires de cette mesure; de telles variations peuvent donc être en rapport avec celles des mesures cryoscopiques.

d. Une autre partie de la poudre congelée a été centrifugée à 16 000 tours à une température de 0 à 1°. Une certaine quantité de liquide a été recueillie, et son Δt immédiatement déterminé. D'autre part, un poids connu du culot de centrifugation a été mis dans un volume d'eau déterminé conservé à + 4°. On constate que le point cryoscopique de ce bain se stabilise vers la 3e heure. On a donc, provenant d'un même échantillon de poudre congelée, deux mesures cryoscopiques, l'une directe (dans le liquide), l'autre indirecte (émanant du résidu) : elles permettent le calcul du Δt initial des liquides intra-tissulaires, et de là, celui de δ. Le tableau ci-dessous résume les résultats :

	Méthode *a*.	Méthode *d*.
22 avril 1958	— 0°,821	— 0°,870
21 novembre 1957	— 0,835	— 0,832
2 juillet 1957	— 0,812	— 0,821
14 mai 1957	— 0,840	— 0,868
3 avril 1957	— 0,792	— 0,760

La convergence des résultats pris deux à deux montre la validité de la méthode indirecte.

II. Les échantillons de ce deuxième groupe ont été traités par la chaleur dans le but d'en inhiber l'autolyse.

a. Certains échantillons ont été placés dans de l'eau distillée, maintenue entre + 66 et + 70° pendant 20 mn, puis conservés à + 4°; le Δt se stabilise entre la 3e et la 6e heure, et reste ensuite sensiblement constant pendant 24 et même 48 h. Mais ceci souffre des exceptions, et l'augmentation progressive des valeurs calculées de δ montre que si ce chauffage a ralenti le processus d'autolyse, il ne les a pas complètement supprimés.

19 valeurs de δ, ainsi calculées à partir des muscles des 7 chiens précédents, après 3 à 7 h de bain donnent une valeur moyenne de — 0°,801, $\sigma \pm$ 0,077, erreur expérimentale moyenne, ± 0°,044. Les moyennes des valeurs obtenues pour chaque animal, comparées à celles obtenues en opérant sur leurs muscles congelés, ne présentent pas d'écart significatif. Certes, il nous semble, sans pouvoir en donner une démonstration formelle, que cette méthode est moins sûre que celle qui porte sur des muscles congelés, mais elle est incomparablement plus pratique.

b. D'autres échantillons, plongés dans l'eau distillée, ont été chauffés au bain-marie à 100° :

— pour des durées d'immersion de 20 mn, on obtient pour δ des valeurs très fortes, comme si ce chauffage avait entraîné une certaine hydrolyse;

— pour des durées de 5 mn, on obtient des valeurs de δ en général un peu plus faibles que celles trouvées par les méthodes précédentes; mais l'on se trouve parfois en présence d'écarts considérables, et l'irrégularité des résultats rend cette technique suspecte;

— enfin, le chauffage pendant 5 mn au bain-marie bouillant de la poudre congelée placée dans l'eau distillée permet de retrouver à ± 0°,01 la valeur moyenne trouvée, d'après plusieurs déterminations, sur cette poudre congelée traitée par la méthode I : et cette valeur est stable. On ne peut reprocher à cette technique que les mêmes inconvénients pratiques des méthodes I.

Ainsi, il semble qu'on puisse arrêter l'évolution de l'autolyse :

— soit par congélation à basse température;

— soit par chauffage à 66° pendant 20 mn.

Or, les différentes manipulations demandent un certain temps, et la valeur de δ n'est saisie, dans le cas de la congélation par exemple, que 15 mn environ après le prélèvement sur l'animal. Une autolyse intense a-t-elle pu jouer pendant ce délai et majorer la valeur de δ par rapport à ce qu'elle était dans l'organisme vivant ?

Une telle hypothèse ne peut être absolument exclue, mais nous pouvons formuler contre elle deux objections :

— les mesures de δ faites 20 mn, 1 h, 2 h après l'immersion des échantillons de poudre congelée (I, *b*) ne sont pas significativement différentes;

— l'évolution du Δt des liquides obtenus par centrifugation à 0° de poudre de muscle congelé se fait, à partir de l'obtention de ce liquide, d'une façon approximativement exponentielle. En coordonnées logarithmiques, les valeurs constatées s'alignent selon une droite de pente faible, ce qui montre que l'extrapolation à l'origine n'est pas entachée d'une grave erreur.

Ces faits s'inscrivent contre l'hypothèse d'une autolyse explosive jouant pendant les 15 premières minutes : dans l'état actuel des choses nous avons donc des arguments en faveur de l'hypertonie physiologique des liquides intra-cellulaires du muscle de chien par rapport aux liquides extra-cellulaires.

III. Nous avons cherché à estimer ce qui, dans la pression osmotique de ce liquide intra-cellulaire, revient aux seuls éléments minéraux dissous.

A cet effet, l'échantillon de muscle est incinéré à 500°. Les cendres sont dissoutes dans de l'eau acidulée par ClH. On prend le Δt de cette solution. Or on peut doser la quantité d'acide en excès, considéré comme ClH, et par dosage sur d'autres échantillons du même muscle, la quantité de Cl qu'il contient à l'origine. Le dosage du Cl total dans la solution permet, par soustraction, de connaître la quantité de Cl qui s'est substituée aux anions détruits par l'incinération. On défalque du point cryoscopique de la solution ce qui est dû à l'excès de ClH et au Cl combiné. On obtient un Δt résiduel, qui, corrigé par le rapport eau du muscle/volume total de la solution, permet de calculer le Δt des substances minérales dans l'eau du tissu. Le tableau ci-dessous donne quelques résultats :

	Δt minéral du milieu intra-cellulaire.	Δt du plasma.
2 décembre 1958	— 0°,499	— 0°,595
25 novembre 1958	— 0,497	— 0,595
2 avril 1958	— 0,547	— 0,590
18 février 1958	— 0,505	— 0,585
14 janvier 1958	— 0,585	— 0,595
21 novembre 1957	— 0,53	— 0,580
14 mai 1957	— 0,537	— 0,605
12 décembre 1956	— 0,60	— 0,570
19 avril 1956	— 0,63	— 0,640

Compte tenu de l'erreur cryoscopique que multiplie une dilution de l'ordre de 8, compte tenu aussi des autres erreurs inhérentes aux manipulations chimiques, l'erreur sur le Δt minéral peut être estimée à $\pm$ 0°,06.

Il apparaît ainsi que le Δt minéral des milieux intra-cellulaires du muscle est au maximum du même ordre de grandeur que le Δt plasmatique.

Ainsi, l'on peut conclure que la pression osmotique du liquide intra-cellulaire est la somme de deux fractions :

— Une « pression osmotique minérale » produite par l'ensemble des substances intra-cellulaires minérales. Si l'on suppose ces substances dissoutes et dissociées dans le liquide intra-cellulaire, la pression osmotique qu'elles y développent est à peu près égale à celle que donnent les substances minérales dissoutes dans le milieu extra-cellulaire;

— Une « pression osmotique organique », liée à des éléments beaucoup plus lentement diffusibles, au moins quand les tissus non broyés ont gardé leur structure cellulaire intacte.

C'est cette pression osmotique organique qui, additionnée à la précédente, rend le milieu intra-cellulaire hypertonique par rapport aux milieux qui l'entourent.

(1) Avec la collaboration technique de M. François Cottenot, Mme Élisabeth Thomas, Mlle Jacqueline Sonolet.

(2) L. Lapicque et J. Chaussin, *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 463-466.

M. **Albert Policard** fait hommage à l'Académie de l'Ouvrage qu'il vient de publier avec M. Charles-Albert Baud (de Genève) sur *Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus*.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les deux fascicules suivants : 1° *Charles Mauguin*, 1878-1958, par Jean Wyart; 2° *Gedenkheft für Edouard Houdremont*, 19 *Mai* 1896-10 *Juni* 1958.

ÉLECTIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Otto Struve** et **Victor Ambartsumian** sont élus Correspondants pour la Section d'Astronomie en remplacement de MM. *Henry Norris Russell* et *Carl Størmer*, décédés.

DÉSIGNATIONS.

M. **Alfred Balachowsky** est désigné en remplacement de M. **Maurice Lemoigne**, empêché, pour représenter l'Académie à la célébration du soixan-

tième anniversaire de la fondation du **Haffkine Institute**, qui aura lieu à Bombay, le 10 janvier 1959.

CORRESPONDANCE.

M. **Camille Arambourg** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Géologie par la mort de M. *Charles Mauguin*.

M. **Emmanuel Fauré-Frémiet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

MM. **Jean Lecomte** et **Yves Le Grand** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Frédéric Joliot*.

Mme Vve **Achille Urbain** adresse ses remercîments pour la distinction accordée à son Mari.

M[lles] **Marthe Bonvallet**, **Claire Chaput**, M[me] **Paule Danzé-Corsin**, M[lle] **Huguette Delavault**, M[me] **Magdelaine Martinet**, M[lle] **Simone Pierrisnard**, M[mes] **Alberte Pullman**, **Marie-Laure Tardieu-Blot**, MM. **Anatole Abragam**, **Radoslav Andjus**, **Albert Arnulf**, **Nicolas Baganas**, **Daniel Bargeton**, **Jean-Jacques Barré**, **Léon Beaussart**, **Didier Bertrand**, **Serge Bindel**, **Félicien Bœuf**, **André Brunel**, **Pierre Buser**, **Roger Caillat**, **Louis-Maurice Castex**, **Jean Cauchoix**, **René Chambaud**, **Louis Chauvois**, **Claude Chevalley**, **Antonin Collet-Billon**, **Jacques-Yves Cousteau**, **Paul Couteau**, **Jean Cruset**, **Bernard Cuny**, **Gaston Dastugue**, **Roger David**, **Émile Delannoy**, **Jean Delhaye**, **Paul Dell**, **Jean-François Denisse**, **Georges Dubourdieu**, **Jacques Dupin**, **Guy Emschwiller**, **Auguste Ennuyer**, **René Faivre**, **Charles Fehrenbach**, **Paul Fournier**, **Marcel Frèrejacque**, **Jean-Albert Gautier**, **Pierre Girardin**, **André Gougenheim**, **Pierre Grabar**, **Nicolas Grékoff**, **Jean Guérillot**, **Jean Jomain**, **Marc Krasner**, **André Lagarrigue**, **André Lallemand**, **Jean-Jacques Legrand**, **Robert Lévi**, **Paul Lévy**, **Maurice Lys**, **Damien Malé**, **André Martinot-Lagarde**, **Roland Maze**, **Charles Noirot**, **Henri Normant**, **Jean-Claude Pecker**, **Nicolas Perakis**, **Gérard Petiau**, **Bernard Pullman**, **Jean Ravier**, **Guy Rio**, **Anatole Rogozinski**, **Daniel Rousseau**, **Christian Saint-Guilhem**, **Jean Sevestre**, **Émile Stauf**, **Jean Talairach**, **Georges Teissier**, **Fernand Tesson**,

André Thomas, Pierre Tournoux, Émile Traynard, Louis Truffert, Marc Van Lancker, Paul Wernert adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme **Marianne Lambert**, MM. **Georges Courtès**, le Général Commandant l'**École polytechnique**, le Président de la **Fédération française des Sociétés de Sciences naturelles**, le Directeur de l'**Institut national agronomique**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, **Paul Vayssière**, adressent des remerciements pour les subventions qui leur ont été accordées pour leurs recherches ou leurs Bibliothèques.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Observatoire de Paris. Section d'Astrophysique, à Meudon. *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire et catalogue des filaments de la couche supérieure.* Volume II. Fascicule 2 : *Années* 1948-1949-1950. Fascicule 3 : *Années* 1951-1952-1953-1954 ;

2° *La carence magnésienne dans les palmeraies de la Cuvette centrale congolaise*, par Maurice Ferrand ;

3° *William Harvey et le système veineux*, par Louis Chauvois ;

4° Comité des travaux historiques et scientifiques. *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements tenu à Aix et à Marseille en* 1958. Section des sciences. Sous-section de géologie. *Colloque sur le miocène;*

5° *Beseitigung radioaktiver Abfallsubstanzen*, von Bernhard Philberth ;

6° Académie arménienne des sciences. E. S. Bourounsouzial. *Nekotorye voprosy sinteza elementov radiotekhnitcheskikh oustroïstv.* (*Quelques questions de synthèse des éléments des systèmes de la radiotechnique.*)

7° id. L. V. Mirzoyan. *The Burakan astrophysical Observatory;*

8° *Tables for Bivariate Osculatory Interpolation over a Cartesian Grid*, by Herbert E. Salzer and Genevieve M. Kimbro ;

9° Lino Iribarren-Celis. *Monagas y Beauperthuy el heræ y el sabio;*

10° *Studies on some Activities of the Male Accessory Glands, especially the Production of Male Sperm Antagglutin and their Relations to Fertility*, by Jan Erik Kihlström (Thèse, Uppsala) ;

11° *IIIe Réunion interamericana de fitogenetistas, fitopatologos, entomologos y edafologos. Bogota.* 20 *de Junio a* 1° *de Julio de* 1955 ;

12° *Istorija Moskovskogo Ouniversiteta.* 1755-1955. Tomes I et II.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la théorie générale des ensembles partiellement ordonnés.* Note (*) de M. **Mihail Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Premiers principes d'une théorie *algébrique* des ensembles partiellement ordonnés. L'auteur applique les méthodes créées, à propos de la théorie classique de la divisibilité, par Richard Dedekind et dont le développement abstrait aboutit à la théorie des treillis.

1. *Notations.* — 1.1. Ensembles et sous-ensembles sont désignés par des majuscules latines, sauf l'ensemble vide, désigné par $\emptyset$; les lettres I, J désignent toujours des ensembles d'indices. Les majuscules grecques désignent des relations (binaires). Éléments d'ensembles ou de sous-ensembles sont notés par des minuscules latines; le symbole $\{a, b. c, \ldots\}$ signifie l'ensemble non nécessairement dénombrable, dont les éléments sont $a, b, c, \ldots$. Les symboles $\cup$, $\cap$, $\subseteq$, ($\supseteq$) signifient respectivement union, intersection et inclusion au sens de la théorie générale des ensembles ([2]). Dans tout ce qui suit $\mathfrak{T}$ désigne un ensemble partiellement ordonné ([1]) (par une relation $\geqq$ ou $\leqq$), donné arbitrairement, une fois pour toutes.

1.2. Soit $X=\{x_i,\ i\in I\}\subseteq\mathfrak{T}$. Je pose : 1° $\vee X=\bigvee_{i\in I}x_i=$ l'ensemble de *tous* les majorants ([2]) de X; 2° $\wedge X=\bigwedge_{i\in I}x_i=$ l'ensemble de *tous* les minorants ([2]) de X. En particulier on a $\vee\emptyset=\wedge\emptyset=\mathfrak{T}$. Au cas où $I=\{1,2,\ldots,n\}$ ($n=$ nombre naturel arbitraire) je pose $x_1\vee x_2\vee\ldots\vee x_n$ pour $\vee\{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ et $x_1\wedge x_2\wedge\ldots\wedge x_n$ pour $\wedge\{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$.

1.2.1. En outre je pose (pour $X_i\subseteq\mathfrak{T},\ i\in I\neq\emptyset$) : $\bigvee_{i\in I}X_i=\bigcup_{x_i\in X_i}\left(\bigvee_{i\in I}x_i\right)$ et $\bigwedge_{i\in I}X_i=\bigcup_{x_i\in X_i}\left(\bigwedge_{i\in I}x_i\right)$; en particulier, pour $I=\{1, 2, \ldots, n\}$ ($n=$ nombre naturel arbitraire) j'écris $X_1\vee X_2\vee\ldots\vee X_n$ pour $\bigvee_{i\in I}X_i$, etc. Par ailleurs, il faut bien distinguer entre $\bigvee_{i\in I}X_i$ et $\vee\left(\bigcup_{i\in I}X_i\right)$ (1.2.!)

1.3. Je vais indiquer ici, en vue des développements ultérieurs, les principales propriétés des opérations $\vee$, $\wedge$ (1.2, 1.2.1). Ces opérations ne sont pas toujours *universelles*, ni toujours *univoques*, ni *finitaires* non plus. En outre : I. *Pour chaque couple* $a, b\in\mathfrak{T}$ *on a* $a\vee b=b\vee a$ ($a\wedge b=b\wedge a$); II. *Si* $I=\bigcup_{j\in J}I_j$ *alors* $\bigvee_{j\in J}\left(\bigvee_{i\in I_j}a_i\right)=\bigvee_{i\in I}a_i\left(\bigwedge_{j\in J}\left(\bigwedge_{i\in I_j}a_i\right)=\bigwedge_{i\in I}a_i\right)$ *pour tous les* $a_i\in\mathfrak{T},\ i\in I$

(*cf.* les notations de 1.2.1!); II'. *On a*

$$(a\vee b)\vee c = a\vee(b\vee c) = a\vee b\vee c\;((a\wedge b)\wedge c = a\wedge(b\wedge c) = a\wedge b\wedge c)$$

pour tous les $a, b, c\in\mathfrak{T}$; III. *Pour* $A\subseteq\mathfrak{T}$ *tel que* $A\neq\emptyset\neq\vee A\,(A\neq\emptyset\neq\wedge A)$ *on a* $d\in\vee A$ $(m\in\wedge A)$ *si et seulement si* $d\wedge a = a\wedge a$ $(m\vee a = a\vee a)$ *pour tous les* $a\in A$; IV. *On a* $(\vee A)\cap(\wedge A)\neq\emptyset\neq A\subseteq\mathfrak{T}$ *si et seulement si* $A=\{a\}$ *et alors* $(a\vee a)\cap(a\wedge a)=\{a\}$ *pour chaque* $a\in\mathfrak{T}$; V. *Pour tous les* $a, b\in\mathfrak{T}$ *on a* $(a\vee a)\vee b = a\vee b$ $((a\wedge a)\wedge b = a\wedge b)$; VI. *Pour* $a, b\in\mathfrak{T}$ *on a* $a\geq b$ *si et seulement si* $a\vee b = a\vee a$ $(a\wedge b = b\wedge b)$. La démonstration de ces propriétés est presque triviale.

2. *Définitions.* — 2.1. J'appelle *relation de divisibilité* dans $\mathfrak{T}$, toute relation *binaire* Υ reliant certains *éléments* $d\in\mathfrak{T}$ à certains *sous-ensembles* $A\subseteq\mathfrak{T}$, telle que $d\Upsilon A$ (lire : d est Υ-*diviseur* de A) entraîne $\vee A\neq\emptyset$ et $d\in\vee A$. Par la dualité [1], j'appelle *relation de multiplicabilité* dans $\mathfrak{T}$, toute relation *binaire* Σ reliant certains *éléments* $m\in\mathfrak{T}$ à certains *sous-ensembles* $B\subseteq\mathfrak{T}$, telle que $m\Sigma B$ entraîne $\wedge B\neq\emptyset$ et $m\in\wedge B$.

Je vais désigner par $\mathcal{D}(\mathfrak{T})$ et $\mathcal{M}(\mathfrak{T})$ l'ensemble de toutes les relations de divisibilité et de multiplicabilité dans $\mathfrak{T}$, respectivement.

2.2. *Exemple* 1. — Les relations Δ_0, M_0 définies par : $d\Delta_0 A$ (lire $d\in\mathfrak{T}$ est *diviseur dédékindien* de $A\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $d\in(d\wedge u)\cap(\vee A)$ pour chaque $u\in\vee A$; $mM_0 B$ (lire : $m\in\mathfrak{T}$ est *multiple dédékindien* de $B\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $m\in(m\vee v)\cap(\wedge B)$ pour chaque $v\in\wedge B$. On y reconnaît aisément le « p.g.c.d. » et le « p.p.c.m. ».

Exemple 2. — Les relations $\Delta_{\mathcal{H}}$, $M_{\mathcal{H}}$ définies par : $d\Delta_{\mathcal{H}}A$ (lire : $d\in\mathfrak{T}$ est *diviseur hausdorffien* de $A\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $(d\wedge d)\cap(\vee A)=\{d\}$; $mM_{\mathcal{H}}B$ (lire : $m\in\mathfrak{T}$ est *multiple hausdorffien* de $B\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $(m\vee m)\cap(\wedge B)=\{m\}$. *Cf.* aussi les travaux [3], [4], [5], [6], [7].

Exemple 3. — Les relations $\Delta_{\mathcal{R}}$, $M_{\mathcal{R}}$ définies par : $d\Delta_{\mathcal{R}}A$ (lire : $d\in\mathfrak{T}$ est *diviseur rieszien* de $A\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $d\in\vee A$ et $(d\wedge u)\cap(\vee A\neq\emptyset$ pour chaque $u\in\vee A$; $mM_{\mathcal{R}}B$ (lire : $m\in\mathfrak{T}$ est *multiple rieszien* de B) signifie $m\in\wedge B$ et $(m\vee v)\cap(\wedge B)\neq\emptyset$ pour chaque $v\in\wedge B$.

Exemple 4. — Les relations $\Delta^{\vee}$ et $M^{\wedge}$ définies par : $d\Delta^{\vee}A$ (lire : $d\in\mathfrak{T}$ est *diviseur filtrant* de $A\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $d\in\vee A$ et $(d\vee u)\cap(\vee A)\neq\emptyset$ pour chaque $u\in\vee A$; $mM^{\wedge}B$ (lire : $m\in\mathfrak{T}$ est *multiple filtrant* de $B\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $m\in\wedge B$ et $(m\wedge v)\cap(\wedge B)\neq\emptyset$ pour chaque $v\in\wedge B$.

Exemple 5. — Soient $\mathfrak{d}$, $\mathfrak{m}$ deux fonctions aux arguments et aux valeurs dans l'ensemble des parties de $\mathfrak{T}$ et telles que $\mathfrak{d}(X)\subseteq\vee X$ et $\mathfrak{m}(X)\subseteq\wedge X$ pour chaque $X\subseteq\mathfrak{T}$. Je définis alors : $d\Upsilon^{\mathfrak{d}}A$ $(d\in\mathfrak{T}, A\subseteq\mathfrak{T})$ si et seulement si $\vee A\neq\emptyset$, $d\in\vee A$ et $d\in\mathfrak{d}(A)$; par la dualité : $m\Sigma^{\mathfrak{m}}B$ $(m\in\mathfrak{T}, B\subseteq\mathfrak{T})$ si et seulement si $\wedge B\neq\emptyset$, $m\in\wedge B$ et $m\in\mathfrak{m}(B)$. *Il importe, du reste, de remarquer que toute relation* $\Upsilon\in\mathcal{D}(\mathfrak{T})$ *et toute relation* $\Sigma\in\mathcal{M}(\mathfrak{T})$ *peut être obtenue de cette manière.*

Exemple 6. — Les relations Δ, M définies par : $d\Delta A$ (lire : $d\in\mathfrak{T}$ est *diviseur* de $A\subseteq\mathfrak{T}$) signifie $\vee A\neq\emptyset$ et $d\in\vee A$; mMB (lire : $m\in\mathfrak{T}$ est *multiple* de

$B \subseteq \mathcal{T}$) signifie $\bigwedge B \neq \emptyset$ et $m \in \bigwedge B$. J'appellerai *discrètes* les relations Δ (de divisibilité) et M (de multiplicabilité) définies de la sorte; bien que triviales, leur rôle dans cette théorie est considérable.

2.3 Les relations $\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathcal{T})$, $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathcal{T})$ se laissent ordonner moyennant les définitions naturelles que voici : 1° *On a* $\Upsilon' \leqq \Upsilon$ $(\Upsilon, \Upsilon' \in \mathcal{D}(\mathcal{T}))$ *si et seulement si* $d\Upsilon' A$ *entraîne* $d\Upsilon A$ $(d \in \mathcal{T}, A \subseteq \mathcal{T})$; 2° *On a* $\Sigma' \leqq \Sigma$ $(\Sigma, \Sigma' \in \mathcal{M}(\mathcal{T}))$ *si et seulement si* $m\Sigma' B$ *entraîne* $m\Sigma B$ $(m \in \mathcal{T}, B \subseteq \mathcal{T})$. Par rapport à ces relations d'ordre (partiel) $\mathcal{D}(\mathcal{T})$ et $\mathcal{M}(\mathcal{T})$ sont des algèbres de Boole moyennant les définitions ordinaires de $\cup$ et $\cap$: $d\left(\bigcup_{i \in I} \Upsilon_i\right) A$ signifie $d\Upsilon_{i_0} A$ pour *au moins* un $i_0 \in I$; et $d\left(\bigcap_{i \in I} \Upsilon_i\right) A$ signifie $d\Upsilon_i A$ pour *tous* les $i \in I$ $(d \in \mathcal{T}, A \subseteq \mathcal{T})$, etc. C'est ainsi qu'on a par exemple : $\Delta_\Phi \leqq \Delta_0 \leqq \Delta_{\mathcal{K}} \leqq \Delta$, $\Delta_0 \leqq \Delta_{\mathcal{R}} \leqq \Delta$, $\Delta_{\mathcal{K}} \cap \Delta_{\mathcal{R}} = \Delta_0$, etc. Ici $\Delta^{\emptyset}$ est le *premier élément* de $\mathcal{D}(\mathcal{T})$ défini par $\mathfrak{d}_\Phi(X) = \emptyset$ pour chaque $X \subseteq \mathcal{T}$ *voir* 2.2, exemple 5.

2.4. Je dirai que deux relations Υ, Σ $(\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathcal{T}), \Sigma \in \mathcal{M}(\mathcal{T}))$ sont *duales* l'une de l'autre lorsqu'on a : 1° $d\Upsilon A$ $(d \in \mathcal{T}, A \subseteq \mathcal{T})$ *équivaut à* $\tilde{d}\Sigma\tilde{A}$ *dans le dual* (¹) $\tilde{\mathcal{T}}$ *de* $\mathcal{T}$; 2° $m\Sigma B$ $(m \in \mathcal{T}, B \subseteq \mathcal{T})$ *équivaut à* $\tilde{m}\Upsilon\tilde{B}$ *dans* $\tilde{\mathcal{T}}$. Et tout couple (Υ, Σ) tel que $\Upsilon \subseteq \mathcal{D}(\mathcal{T})$ et $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathcal{T})$ soient duales l'une de l'autre, sera dit *autodual*. Tels sont, par exemple, les couples (Δ_0, M_0), $(\Delta_{\mathcal{K}}, M_{\mathcal{K}})$, $(\Delta_{\mathcal{R}}, M_{\mathcal{R}})$, (Δ, M) définis dans 2.2.

La notion de structure divisionnaire d'un ensemble partiellement ordonné, que je vais introduire dans ce qui suit joue dans cette théorie un rôle comparable, en quelque sorte, à celui que la notion de structure topologique joue dans les espaces abstraits.

2.5. Je dirai que l'ensemble $\mathcal{T}$ est muni d'une *structure divisionnaire analytique* par rapport au couple Υ, Σ (*non nécessairement autodual*! 2.4) $\Upsilon \in \mathcal{D}(\mathcal{T})$, $\Sigma \in \mathcal{M}(\mathcal{T})$, lorsque les axiomes suivants sont vérifiés : SD 1. *Pour chaque couple* $a, b \in \mathcal{T}$ *tel que* $a \geqq b$, *il existe des éléments* $d, m \in \mathcal{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$; SD 2_1. *Pour tous les* $a, b, d, m, x \in \mathcal{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $x \in d/m$, *il existe un* $a_1 \in \mathcal{T}$ *tel que* $d \geqq a_1\Upsilon\{x, a\}$; SD 2'. *Pour tous les* $a, b, d, m, x \in \mathcal{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $x \in d/m$, *il existe un* $a' \in \mathcal{T}$ *tel que* $m \leqq a'\Sigma\{x, a\}$. [Par (u/v) — $u, v \in \mathcal{T}$, $u \geqq v$ — on entend ici le *quotient* de u par v cela veut dire, comme à l'ordinaire (¹), l'ensemble de tous les $x \in \mathcal{T}$ tels que $u \geqq x \geqq v$].

De même, je dirai que $\mathcal{T}$ est muni d'une *structure divisionnaire synthétique* par rapport au couple Υ, Σ (non nécessairement autodual!) lorsque *à côté de l'axiome* SD 1 *ci-dessus*, les deux axiomes suivants sont aussi en puissance : SD 2_2. *Pour tous les* $a, b, d, m, a_1, b_1 \in \mathcal{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $a_1 \in d/a$, $b_1 \in d/b$, *il existe un* $m_1 \in \mathcal{T}$ *tel que* $m \leqq m_1\Sigma\{a_1, b_1\}$; SD 2''. *Pour tous les* $a, b, d, m, a', b' \in \mathcal{T}$ *tels que* $d\Upsilon\{a, b\}$, $m\Sigma\{a, b\}$, $a' \in a/m$, $b' \in b/m$, *il existe un* $d' \in \mathcal{T}$ *tel que* $d \geqq d'\Upsilon\{a', b'\}$.

2.5.1. Or, chaque ensemble partiellement ordonné $\mathfrak{T}$ peut être muni d'une structure divisionnaire à la fois analytique et synthétique; c'est notamment celle-là qui est définie par le couple Δ, M (2.2, exemple 6) et que j'appellerai la structure divisionnaire *discrète* de $\mathfrak{T}$.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, revised edition, New-York, 1948,

(2) N. BOURBAKI, *Théorie des ensembles* (fasc. de rés.), Paris, Hermann, 1939.

(3) M. BENADO, *Czechosl. Math. J.*, 5, (80), cahier 3, 1955, p. 308-344.

(4) M. BENADO, *Bemerkungen zur Theorie der Vielverbände* IV (*über die Möbius'sche Funktion*), manuscrit.

(5) M. BENADO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2553.

(6) M. BENADO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 863.

(7) BEN DUSHNIK, *Michigan Math. J.*, 2, cahier 1, 1953, p. 27-31.

TOPOLOGIE. — *Sur le plongement des espaces fibrés.*

Note de M. CARLOS A. A. DE CARVALHO, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note fait suite à deux Notes antérieures (1). On utilise les relations entre les classes de Smith et les classes caractéristiques pour obtenir des conditions nécessaires pour le plongement d'un espace fibré dans un autre espace fibré. Dans le cas des variétés (différentiables) compactes on retrouve le théorème de Whitney (2) ainsi que les conditions de Thom-Wu (3).

Soient (E_1, φ_1, B_1) et (E'_2, φ'_2, B_1) deux espaces fibrés, localement triviaux, de fibres respectives F_1 et F_2. Tous les espaces sous considération sont supposés séparés et connexes par arcs. Nous dirons que (E_1, φ_1, B_1) peut être plongé (topologiquement) dans $(E'_2, \varphi'_2, B_1,)$ s'il existe une application continue $f: E_1 \to E'_2$ telle que, pour chaque $x \in B_1$, $f\varphi_1^{-1}(x)$ soit un sous-ensemble fermé de $\varphi_2'^{-1}(x)$. En utilisant le procédé fonctoriel de (1) on construit à partir de (E_1, φ_1, B_1) l'espace fibré $(\tilde{E}^p_{1\star}, \tilde{\varphi}^p_{1\star}, B_1)$ et à partir de (E'_2, φ'_2, B_1) on construit l'espace fibré $(\tilde{E}'^p_{2\star}, \varphi'^p_{2\star}, B_1)$. Il est évident que l'application f donne une application $\tilde{f}^p_\star : \tilde{E}^p_{1\star} \to \tilde{E}'^p_{2\star}$ qu'on obtient comme restriction de $f^p : E^p_1 \to E'^p_2$ à $\tilde{E}^p_{1\star}$. Par passage aux quotients on obtient une application $\tilde{f}^{[p]}_\star : \tilde{E}^{[p]}_{1\star} \to \tilde{E}'^{[p]}_{2\star}$ dont la restriction à la fibre est une application $\tilde{f}'^{[p]}_\star : F^{[p]}_{1\star} \to F^{[p]}_{2\star}$. On sait que $(\tilde{f}^{[p]}_\star)^\star {}^{E'_2}_{F_2}\mathrm{Sm}^k_{(p)} = {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}^k_{(p)}$ [resp. $(\tilde{f}'^{[p]}_\star)^\star {}^{F_2}\mathrm{Sm}^k_{(p)} = {}^{F_1}\mathrm{Sm}^k_{(p)}$]. Toujours avec la même notation de (1) on a les inégalités entre les indices : ${}^{E_1}_{F_1}I_{(p)} \leqq {}^{E'_2}_{F_2}I_{(p)} \leqq$ [resp. ${}^{F_1}I_{(p)} \leqq {}^{F_2}I_{(p)}$].

Supposons que l'espace (E_1, φ_1, B_1) avec ${}^{F_1}I_2 = N^1_2$ et $\tilde{\varphi}^{[2]}_{1\star} = \psi_1$ ainsi que l'espace (E'_2, φ'_2, B_1) avec ${}^{F_2}I_2 = N^2_2$ et $\tilde{\varphi}^{[2]}_{2\star} = \psi'_2$ satisfont aux hypothèses du théorème 1 de (1). On peut alors écrire pour ces deux espaces des formules analogues à la formule (1) de (1). Par itération par rapport au cup-produit

sur la formule relative à l'espace (E_1, φ_1, B_1) on a, pour tout $m \geqq N_2^1$, la formule

$$(5) \qquad {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}_2^m = \sum_{0 \leqq k < N_2^1} \psi_1^\star P_j^{N_2^1-k}(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) \cup {}^{E_1}_{F_1}\mathrm{Sm}_2^k,$$

où les $P_j^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^2}) \in H^{k+j}(B_1, Z_2)$ pour $0 \leqq k < N_2^1$ et $j = m - N_2^1$ sont des polynomes dans les classes $X_{1,2}^i \in H^i(B_1, Z_2)$ que j'ai appelés de classes caractéristiques. En particulier

$$P_0^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = X_{1,2}^k \qquad \text{et} \qquad P_1^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = X_{1,2}^{k+1} + X_{1,2}^1 \cup X_{1,2}^k$$

(avec la convention $X_{1,2}^i = 0$ pour $i > N_2^1$).

Maintenant on applique à la formule relative à l'espace (E'_2, φ'_2, B_1) l'homomorphisme $(\tilde{f}_\star^{[2]})^\star : H^q(\tilde{E}_{2\star}^{\prime[2]}, Z_2) \to H^q(\tilde{E}_{1\star}^{[2]}, Z_2)$. $(\tilde{f}_\star^{[2]})^\star$ composé avec l'homomorphisme $\psi_2^{\prime\star}$ induit par la projection ψ'_2 donne l'homomorphisme (injectif) $\psi_1^\star$. Soit $N = N_2^2 - N_2^1 \geqq 1$. En utilisant la formule (5) on obtient, pour tout $1 \leqq k \leqq N_2^1$, la condition

$$(6) \qquad X_{2,2}^{\prime N+k} + \sum_{1 \leqq j \leqq N} X_{2,2}^{\prime j} \cup P_{N-j}^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}) = P_N^k(X_{1,2}^1, \ldots, X_{1,2}^{N_2^1}),$$

où les $X_{2,2}^{\prime i}$ pour $1 \leqq i \leqq N_2^2$ sont les classes caractéristiques de (E'_2, φ'_2, B_1).

Soit (E_2, φ_2, B_2) un autre espace fibré, localement trivial, de fibre F_2. Nous dirons que (E_1, φ_1, B_1) peut être plongé dans (E_2, φ_2, B_2) s'il existe une application continue $g : B_1 \to B_2$ telle que (E_1, φ_1, B_1) puisse être plongé dans l'espace fibré induit de (E_2, φ_2, B_2) par l'application g. Supposons que cet espace fibré induit coïncide avec (E'_2, φ'_2, B_1) et soit $g' : E'_2 \to E_2$ la correspondante application canonique. Par passage aux espaces $(\tilde{E}_{2\star}^{[2]}, \tilde{\varphi}_{2\star}^{[2]}, B_2)$ et $(\tilde{E}_{2\star}^{\prime[2]}, \tilde{\varphi}_{2\star}^{\prime[2]}, B_1)$, l'application $\tilde{g}_\star^{\prime[2]} : \tilde{E}_{2\star}^{\prime[2]} \to \tilde{E}_{2\star}^{[2]}$ est une application équivariante par rapport aux opérations de $\Pi \approx Z_p$ sur $\tilde{E}_{2\star}^{\prime 2}$ et sur $\tilde{E}_{2\star}^2$. On a donc

$$(\tilde{g}_\star^{\prime[2]})^\star\, {}^{E_2}_{F_2}\mathrm{Sm}_{(2)}^k = {}^{E'_2}_{F_2}\mathrm{Sm}_{(2)}^k \qquad \text{et} \qquad \psi_2^{\prime\star} g^\star = (\tilde{g}_\star^{\prime[2]})^\star \psi_2^\star \qquad \text{où} \quad \psi_2 = \tilde{\varphi}_{2\star}^{[2]}.$$

Comme (E'_2, φ'_2, B_1) [et donc (E_2, φ_2, B_2)] satisfait aux hypothèses du théorème 1 de ([1]), la formule (1) de ([1]) relative à (E_2, φ_2, B_2) se transforme dans la formule (1) relative (E'_2, φ'_2, B_1) par l'application de l'homomorphisme $(\tilde{g}_\star^{\prime[2]})^\star$. Ceci donne la relation $X_{2,2}^{\prime k} = g^\star X_{2,2}^k$ pour $1 \leqq k \leqq N_2^2$ entre les classes caractéristiques.

On sait ([1]) que si $F_1 = R^n$ le groupe de structure étant $O(n)$ [resp. $F_2 = R^m$ avec groupe de structure $O(m)$] alors les classes $X_{1,2}^k$ (resp. $X_{2,2}^k$) sont les classes caractéristiques de Stiefel-Whitney $W_{1,2}^k$ (resp. $W_{2,2}^k$). Supposons que B_1 est une variété (différentiable) V^n et que B_2 est réduite à un point. Dire que V^n est immersible dans R^m est équivalent à dire que l'espace fibré tangent $E_1 = T(V^n)$ peut être plongé dans l'espace fibré (trivial) $E_2 = R^m$. La

formule (6) se réduit alors à $P^k_{m-n}(W^1_{1,2}, \ldots, W^n_{1,2}) = 0$ pour $1 \leqq k \leqq n$. En utilisant les classes duales on obtient les conditions de Whitney ([2]).

Supposons maintenant que l'espace (E_1, φ_1, B_1) avec ${}^{F_1}I_p = 2N^1(p-1)$ et $\tilde{\varphi}^{[p]}_{1*} = \psi_1$ ainsi que l'espace (E_2, φ_2, B_2) avec ${}^{F_2}I_p = 2N^2(p-1)$ et $\tilde{\varphi}^{[p]}_{2*} = \psi_2$, satisfont aux hypothèses du théorème 3 de ([1]). Soit $k_p = 2k(p-1)$ pour chaque entier k. Un raisonnement tout à fait analogue permet d'énoncer le :

Théorème. — *Soient* (E_1, φ_1, B_1) *et* (E_2, φ_2, B_2) *deux espaces fibrés localement triviaux, de fibres respectives* F_1 *et* F_2. *Supposons qu'ils satisfont aux hypothèses du théorème* 3 *de* ([1]). *Soit* $N^1_p = 2N^1(p-1)$ [*resp.* $N^2_p = 2N^2(p-1)$] *l'indice de la fibre* F_1 (*resp.* F_2). *Soient* $X^{i_p}_{1,p}$ *pour* $1_p \leqq i_p \leqq N^1_p$ (*resp.* $X^{i_p}_{2,p}$ *pour* $1_p \leqq i_p \leqq N^2_p$) *les classes caractéristiques de* (E_1, φ_1, B_1) [*resp.* (E_2, φ_2, B_2)]. *Si* (E_1, φ_1, B_1) *peut être plongé dans* (E_2, φ_2, B_2) *alors on a, pour tout* $1_p \leqq k_p \leqq N^1_p$,

$$(7) \qquad g^\star X^{N_p + k_p}_{2,p} + \sum_{1_p \leqq j_p \leqq N_p} g^\star X^{j_p}_{2,p} \cup P^{k_p}_{N_p - j_p}(X^{1_p}_{1,p}, \ldots, X^{N^1_p}_{1,p}) = P^{k_p}_{N_p}(X^{1_p}_{1,p}, \ldots, X^{N^1_p}_{1,p})$$

où $N_p = N^2_p - N^1_p \geqq 1_p$ et où $g^\star : H^q(B_2, Z_p) \to H^q(B_1, Z_p)$ est l'homomorphisme induit par l'application $g : B_1 \to B_2$. En particulier, si $N^2_p = N^1_p$ alors $X^{k_p}_{1,p} = g^\star X^{k_p}_{2,p}$ pour tout $1_p \leqq k_p \leqq N^1_p$.

D'après le théorème 4 de ([1]), si $F_1 = R^{2n}$ le groupe de structure étant $SO(2n)$ [resp. $F_2 = R^{2m}$ avec groupe de structure $SO(2m)$] alors les classes $X^{k_p}_{1,p}$ (resp. $X^{k_p}_{2,p}$) sont les classes de Wu, $Q^{k_p}_{1,p}$ (resp. $Q^{k_p}_{2,p}$). Soit V^n une variété (différentiable) compacte orientable. Supposons que B_1 est la diagonale Δ de $V^n \times V^n$ et que B_2 est couple de points. L'immersion de V^n dans R^m est équivalente au plongement de l'espace fibré E_1 obtenu comme somme de Whitney $T(V^n) \oplus T(V^n)$ dans l'espace fibré (trivial) $E_2 = R^m \times R^m$. La formule (7) se réduit alors à $P^{k_p}_{m_p - n_p}(Q^{1_p}_{1,p}, \ldots, Q^{n_p}_{1,p}) = 0$. En utilisant les classes duales on obtient les conditions de Thom-Wu ([3]).

([1]) Carlos A. A. de Carvalho, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1947 et 2081.
([2]) R. Thom, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182.
([3]) Wen-tsu Wu, Cours à l'Institut H. Poincaré, 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Résolution du problème de Dirichlet par la méthode des différences finies.* Note (*) de M. **Walter Littman**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Nous remplaçons le problème de Dirichlet relatif à un opérateur différentiel elliptique (d'ordre $2m$) et à un ouvert borné Ω de R^N par une suite de problèmes aux différences finies, ayant, sous des conditions convenables, des solutions qui convergent vers la solution du problème de Dirichlet.

1. Soit Ω un ouvert borné dans R^N avec frontière $\dot{\Omega}$. Pour les définitions des normes $|\ \ |_k$, des produits hermitiens $(\ \ )_k$, et des espaces $C^k(\Omega)$, $C_0^k(\Omega)$, $\mathring{H}_k(\Omega)$, etc., *voir* (1). Les dérivées sont prises au sens des distributions. Nous considérons le problème de Dirichlet (généralisé) relativement à Ω et à l'opérateur fortement elliptique [*voir* (1) $L = \sum_{|\alpha|,|\beta|\leq m} (-1)^m D^\alpha a_{\alpha\beta}(x) D^\beta$ avec, pour plus de simplicité, données de Dirichlet nulles. Nous cherchons donc $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ tel qu'on ait, pour toute $v \in \mathring{H}_m$:

$$B[v, u] \equiv \sum_{|\alpha|,|\beta|\leq m} (D^\alpha v, a_{\alpha\beta}(x) D^\beta u)_0 = (v, f)_0.$$

Plongeons le domaine Ω dans un cube, que, pour plus de simplicité, nous supposons être le cube $Q : 0 \leq x_i \leq 1\ (1 \leq i \leq N)$. Appelons G_k^n l'espace vectoriel [de dimension finie $j = j(n, k, \Omega)$] engendré par les fonctions caractéristiques des cubes de la $n^{\text{ième}}$ subdivision, nulles en tout point dont la distance à $\complement\Omega$ est $\leq k.2^{-n}$. Posons $h = 2^{-n}$ et

$$(D_{n,i}\varphi)(x) = h^{-1}\left[\varphi\left(x_1, \ldots, x_i + \frac{h}{2}, \ldots, x_n\right) - \varphi\left(x_1, \ldots, x_i - \frac{h}{2}, \ldots, x_n\right)\right],$$

d'où les définitions évidentes de D_n^α, $L_n = \sum (-1)^m D_n^\alpha a_{\alpha\beta}(x) D_n^\alpha$, etc. Ainsi $|\varphi|_{n,m} \equiv \sum_{0\leq|\alpha|\leq m} |D_n^\alpha \varphi|_0^2$. Étant donnée $u \in G_n^{m+2}$, $L_n u \sim f$ signifiera $(L_n^* v, u)_0 = (v, f)_0$ pour tout $v \in G_n^{m+2}$.

2. Théorème 1. — *Il existe une constante $\lambda_0 \geq 0$ telle que, pour toute $f \in L^2(\Omega)$, tout entier $n \geq 1$ et tout $\lambda \geq \lambda_0$, il y ait un élément unique u_n de G_n^{m+2} vérifiant $(L_n + \lambda) u_n \sim f$. Si $n \to \infty$, u_n converge, dans $L^2(\Omega)$, vers $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ vérifiant $(L + \lambda) u = f$.*

De plus, (i) les $D_n^\alpha u_n$ convergent vers $D^\alpha u$ dans $L^2(\Omega)$, fortement si $|\alpha| \leq m - 1$ et faiblement si $|\alpha| = m$. (ii) Pour tout entier $k \geq 0$ il existe un entier r tel que, si $f \in H_r(\Omega)$, alors $u \in C^k(\Omega)$ et les $D_n^\alpha u_n$ tendent vers $D^\alpha u$ uniformément sur tout compact de Ω.

Théorème 2. — *Si $Lu = 0$, $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$, implique $u = 0$, alors pour tout $f \in L^2(\Omega)$ il existe un entier $n_0 > 0$ tel que, pour tout $n \geq n_0$, il y ait un $u_n \in G_n^{m+2}$, unique, vérifiant $L_n u_n \sim f$. Si $n \to \infty$, u_n converge vers $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ vérifiant $Lu = f$, et les deux dernières parties* (i) *et* (ii) *du théorème* 1 *sont vraies.*

Théorème 3. — *Pour que λ_* soit valeur propre [au sens de $\mathring{H}_m(\Omega)$] de* L, *il suffit (et il faut, si* L *est formellement auto-adjoint) qu'il y ait une suite $\{\lambda_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots)$ convergeant vers λ_*, telle que, pour chaque i, λ_i soit valeur propre de L_{n_i} (au sens de $G_{n_i}^{m+2}$), avec $n_i \to \infty$.*

3. Lemme 1. — (Inégalité de Gårding pour les différences finies). — *Il existe*

deux constantes $\lambda_0 \geqq 0$, $c > 0$, *telles qu'on ait pour tout* $\lambda \geqq \lambda_0$, *tout entier* $n \geqq 1$, *et tout* $\varphi \in G_n^{m+2}$,

$$\operatorname{Re}[(L_n^\star + \lambda)\varphi, \varphi] \geqq c\,|\varphi|_{n,m}.$$

Lemme 2. — *Si pour tout* $i = 1, 2, \ldots, v_i \in G_{n_i}^{m+2} (n_i \to \infty)$ *et si les* $|v_i|_{n_i,m}$ *sont bornés, il existe* $v \in H_m$ *et une suite* $\{i_\nu\}$ *d'entiers* $\geqq 1$, *tels que* $D_{n_{i_\nu}}^\alpha v_{i_\nu}$ *converge dans* $L^2(\Omega)$ *vers* $D^\alpha v$, *fortement si* $|\alpha| \leqq m - 1$ *et faiblement si* $|\alpha| = m$.

4. *Démonstration du théorème* 1. — Trouver $u_n \in G_n^{m+2}$ vérifiant $L_n u_n + \lambda u_n \sim f$ consiste à résoudre j équations linéaires à j inconnues.

Pour $\lambda \geqq \lambda_0$ le déterminant du système est $\neq 0$ (lemme 1) et donc $L_n u_n \sim f$ a toujours une solution unique. En autre, $|u_n|_{n,m} \leqq K|f|_0$. Pour f fixée, il existe une sous-suite u_{n_q} tendant vers $u \in \mathring{H}_m(\Omega)$ dans $L^2(\Omega)$ (lemme 2). Soit $v \in C_0^\infty(\Omega)$ et $v_q \in G_{n_q}^{m+2}$ telle que $D_{n_q}^\alpha v_q \to D^\alpha v$ uniformément si $|\alpha| \leqq 2m$. On a $(L_{n_q}^\star v_q + \lambda v_q, u_{n_q})_0 = (v_q, f)_0$ et, par passage à la limite suivant q, $(L^\star v + \lambda v, u)_0 = (v, f)$ pour toute $v \in C_0^\infty(\Omega)$; ainsi u est solution faible de $(L + \lambda)u = f$. L'inégalité de Gårding (qui est valable pour $\lambda \geqq \lambda_0$) montre que cet élément u de $H_m(\Omega)$ est unique. Alors la suite originale $\{u_n\}$ doit aussi converger vers u. La propriété (i) découle du lemme 2; (ii) se démontre par des méthodes analogues à celles qui permettent de prouver la régularité dans Ω des solutions faibles.

Démonstration du théorème 2. — Si pour tout $f \in L^2(\Omega)$ il y a un entier n_0 tel que $L_n u_n \sim f$ a une solution pour $n > n_0$ et $|u_n|_{n,m} < K$, on peut refaire le raisonnement de la preuve du théorème 1. Supposons que, pour au moins un f, il y ait une suite $n_q \to \infty$ telle que $L_{n_q} u_q \sim f$ a une solution, mais $|u_q|_{n_q,m} \to \infty$. Soit $w_q = u_q / |u_q|_{n_q,m}$. Alors pour $\lambda > \lambda_0$, $(L_{n_q}^\star w_q + \lambda w_q, w_q) = \lambda |w_q|_0^2 + (f, w_q)_0 |u_q|_{n_q,m}^{-1}$, et grâce au lemme 1, pour q assez grand, $|w_q|_0^2 \geqq c/\lambda - |(f, w_q)_0|\,|u_q|_{n_q,m}^{-1} \lambda^{-1} \geqq c/2\lambda$.

D'après le lemme 2 il existe une sous-suite $\{w_{q_i}\}$ de la suite $\{w_q\}$, convergeant dans $L^2(\Omega)$ vers $w \in \mathring{H}_m(\Omega)$, $w \neq 0$, ce qui contredit notre hypothèse. Dernière éventualité : pour au moins un f, $L u_n \sim f$ n'a pas de solution pour un nombre infini d'entiers n. Mais ceci est exclu par le théorème 3 démontré ci-dessous.

Démonstration du théorème 3. — (i) Si $|u_i|_0 = 1$ $(i = 1, 2, \ldots)$ nous avons $(L_{n_i}^\star u_i + \lambda u_i, u_i) = (\lambda + \lambda_i)$ et d'après le lemme 1, pour $\lambda > \lambda_0$, $|u_i|_{n_i,m}^2 \leqq 1/c\,|\lambda + \lambda_i| \leqq 1/c(\lambda + \sup|\lambda_i|)$. En vertu du lemme 2, il existe une sous-suite u_{i_q} convergeant dans $L^2(\Omega)$ vers u, et $Lu = \lambda_\star u$, $|u|_0 = 1$; (ii) Si $L_n u_n + \lambda_0 u_n \sim f$, posons $u_n = A_n f$. Les A_n forment une suite d'opérateurs symétriques bornés en norme. Notre résultat est une conséquence immédiate d'un théorème de Rellich sur les perturbations continues [2].

(*) Séance du 10 décembre 1958.

[1] Nirenberg, *Comm. pure app. Math.*, 6, 1955, p. 648-674.

[2] Riesz et Nagy, *Leçons d'Analyse fonctionnelle*, Budapest, 1952, p. 566.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.* Note de Mlle **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On démontre par une méthode analogue à celle de (1) l'existence et l'unicité de la solution de certains problèmes mixtes relatifs à $A(t)+(d/dt)$. On utilise ces résultats pour l'étude d'opérateurs $\varepsilon A(t)+B(t)+(d/dt)$, quand $\varepsilon\to 0$. On en déduit quelques propriétés concernant la perturbation de semi-groupes. On étudie ensuite des opérateurs de la forme $\varepsilon A(t)+B(t)+(d^2/dt^2)$.

1. Notations. — On utilise les notations de (2). On considère en outre un espace de Hilbert H, dont on désigne la norme par $|u|$ et le produit scalaire par (u, v). Soit V un espace de Hilbert séparable avec $V\subset H$, et V dense dans H. On se donne sur V [*cf.* (1)] une famille de formes sesqui-linéaires continues $a(t; u, v)$, $t\geq 0$. Pour t fixé on appelle espace $N(t)$, l'espace des $u\in V$, tels que la forme semi-linéaire $v\to a(t; u, v)$ soit continue sur V muni de la topologie induite par H. Comme V est dense dans H, on peut alors écrire $a(t; u, v)=(A(t)u, v)$ pour tout $v\in V$, ce qui définit l'opérateur $A(t)$.

Nous désignerons par C_1 (resp. C_2) l'ensemble des applications continues (resp. une fois continûment différentiable) de $t\geq 0$ dans H, avec $h'\in L^2((0, s); H)$ (3) [resp. $h''\in L^2((0, s); H]$ pour tout $s>0$.

2. Problèmes du premier ordre en t; existence et unicité. — Nous faisons sur $a(t; u, v)$ les hypothèses suivantes :

(1) $t\to a(t; u, v)$ est deux fois continûment différentiable; alors pour tout $c>0$ il existe des constantes $\alpha(c)=\alpha$ et $\beta(c)=\beta$, telles que pour tout $t\in(0, c)$ et tout $u, v\in V$, on ait

$$|a'(t; u, v)|\leq\alpha|u|_V|v|_V \quad (4) \qquad \text{et} \qquad |a''(t; u, v)|\leq\beta|u|_V|v|_V;$$

(2) pour tout $c>0$, il existe des constantes $\lambda(c)=\lambda$ et $\gamma(c)=\gamma>0$, telles que pour tout $t\in(0, c)$ et tout $u\in V$, on ait

$$\mathrm{Re}\, a(t; u, u)+\lambda|u|^2\geq\gamma|u|_V^2.$$

Théorème 1. — *Soit $h(t)\in C_2$ avec $h(0)\in N(0)$. Sous les hypothèses* (1) *et* (2) *il existe une fonction et une seule $t\to u(t)$ une fois continûment différentiable de $t\geq 0$ dans V, solution de*

$$A(t)+\frac{du(t)}{dt}=h(t); \qquad u(t)\in N(t) \textit{ pour tout } t>0 \textit{ et } u(0)=0.$$

Par changement de variable on se ramène au cas où $\mathrm{Re}\, a(t; u, u)\geq\gamma|u|_V^2$ pour tout $u\in V$; on démontre ensuite le théorème en approchant $u(t)$ par des fonctions $u_n(t)=\sum_{i=1}^{n} g_{in}(t)w_i$, où $w_1, w_2, \ldots, w_n, \ldots$ est une suite totale

dans V telle que pour tout $p, w_1, \ldots, w_p$ soient linéairement indépendants, et $g_{in}(t)$ est la solution du système différentiel

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\sum_{i=1}^{n} g_{in}\, a(t;\, w_i,\, w_j) + \sum_{i=1}^{n} g'_{in}(w_i,\, w_j)\right) = (h'',\, w_j) \qquad (j = 1, 2, \ldots, n)$$

avec

$$g_{in}(0) = 0; \qquad g'_{in}(0) = \alpha_{in}, \ \sum \alpha_{in} w_i \to h(0) \quad \text{dans V};$$

$$g''_{in}(0) = \beta_{in}, \ \sum \beta_{in} w_i \to h'(0) - \mathrm{A}(0)\, h(0) \quad \text{dans H}.$$

Remarque 1. — Décomposons

$$a(t;\, u,\, v) = a_0(t;\, u\, v) + a_1(t;\, u,\, v), \qquad \text{avec} \quad a_0(t;\, u,\, v) = \overline{a_0(t;\, v,\, u)}.$$

Si l'on remplace l'hypothèse (2) par

(2′) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda(c) = \lambda$ et $\nu(c) = \nu > 0$ et $\delta(c) = \delta > 0$ telles que pour tout $t \in (0, c)$ on ait

$$a_0(t;\, u,\, u) + \lambda\, |u|^2 \geqq \nu\, |u|_V^2, \quad \text{pour tout } u \in V,$$

et

$$|\operatorname{Re} a_1(t;\, u\, v)| \leqq \delta\, |u|_v\, |v| \qquad \text{pour tout } u,\, v \in V.$$

On a le

THÉORÈME 1′. — *Soit* $h(t) \in C_1$ *avec* $h(0) \in V$. *Sous les hypothèses* (1) *et* (2′) *il existe une fonction et une seule* $u(t)$ *continue* (*resp. une fois continûment différentiable*) *de* $t \geqq 0$ *dans* V (*resp.* H) *solution de*

$$\mathrm{A}(t)\, u(t) + \left(\frac{du(t)}{dt}\right) = h(t), \qquad u(t) \in \mathrm{N}(t) \qquad \textit{pour tout } t > 0, \textit{ et } u(0) = 0.$$

La démonstration est analogue à celle du théorème 1 en modifiant le système définissant les fonctions $g_{in}(t)$.

3. PROBLÈMES DU PREMIER ORDRE EN t, PERTURBATION SINGULIÈRE. — On se donne deux espaces de Hilbert V et W avec $V \subset W \subset H$, et V séparable dense dans H. Puis sur W (resp. V) une famille de formes sesqui-linéaires continues $b(t; u, v)$ [resp. $a(t; u, v)$] qui définit la famille d'opérateurs $\mathrm{B}(t)$ [resp. $\mathrm{A}(t)$]. Sur V la famille de formes sesqui-linéaires continues $\varepsilon a(t; u, v) + b(t; u, v)$, $\varepsilon > 0$, définit la famille d'opérateurs $\varepsilon \mathrm{A}(t) + \mathrm{B}(t)$. Soit $\mathrm{N}(t)$ [resp. $\mathrm{N}_\varepsilon(t)$] la famille d'espaces attachés à $b(t; u, v)$ [resp. $\varepsilon a(t; u, v) + b(t; u, v)$] sur W (resp. V). On suppose que sur V (resp. W) $a(t; u, v)$ vérifie les hypothèses (1) et (2), [resp. $b(t; u, v)$] vérifie les hypothèses :

(3) $t \to b(t; u, v)$ est deux fois continûment différentiable ; pour tout $c > 0$, il existe alors des constantes $\alpha_1(c) > 0$ et $\beta_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0, c)$ et tout $u, v \in W$, on ait

$$|b'(t;\, u,\, v)| \leqq \alpha_1\, |u|_W\, |v|_W \qquad \text{et} \qquad |b''(t;\, u,\, v)| \leqq \beta_1\, |u|_W\, |v|_W.$$

(4) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda_1(c)$ et $\gamma_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0, c)$ et tout $u \in W$, on ait

$$\operatorname{Re} b(t; u, u) + \lambda_1 |u|^2 \geq \gamma_1 |u|_W^2.$$

THÉORÈME 2. — *On suppose que les hypothèses* (1), (2), (3) *et* (4) *sont vérifiées. Soit* $h(t) \in C_2$ *avec* $h(0) \in \left(\left\{\bigcap_\varepsilon N_\varepsilon(0)\right\} \bigcap N(0)\right)$ (⁵). *Soit* $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la solution une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W) *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))u_\varepsilon(t) + \frac{du_\varepsilon(t)}{dt} = h(t), \qquad u(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \textit{pour tout } t \geq 0 \textit{ et } u_\varepsilon(0) = 0,$$

$$\left[\text{resp. } B(t)u(t) + \frac{du(t)}{dt} = h(t),\ u(t) \in N(t) \textit{ pour tout } t \geq 0 \textit{ et } u(0) = 0.\right]$$

Dans ces conditions si V *est dense dans* W *pour chaque* $t \geq 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$, *dans* W, *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$, *dans* V, *quand* $\varepsilon \to 0$.

On démontre d'abord que pour chaque t d'un intervalle assez petit, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ dans W faible et que $u'_\varepsilon(t) \to u'(t)$ dans W faible en reprenant pas à pas la démonstration du théorème 1, dans laquelle $a(w_i, w_j)$ est remplacé par $\varepsilon a(w_i, w_j) + b(w_i, w_j)$. On en déduit le théorème 2 pour t appartenant à cet intervalle par des majorations simples, et il n'y a pas de difficulté à étendre à tout $t \geq 0$.

Remarque 2. — Remplaçons l'hypothèse (2) par (2′), et (4) par :

(4′) pour tout $c > 0$, il existe des constantes $\lambda_1(c)$ et $\nu_1(c) > 0$, $\delta_1(c) > 0$, telles que pour tout $t \in (0, c)$ on ait

$$b_0(t; u, u) + \lambda_1 |u|^2 \geq \nu_1 |u|_W^2 \qquad \text{pour tout } u \in W,$$

et

$$\operatorname{Re} b_1(t; u, v) | \leq \delta_1 |u|_W |v| \qquad \text{pout tout } u, v \in W$$

[on a posé $b(t; u, v) = b_0(t; u, v) + b_1(t; u, v)$, avec $b_0(t; u, v) = \overline{b_0(t; v, u)}$].

THÉORÈME 2′. — *On suppose que les hypothèses* (1), (2′), (3) *et* (4′) *sont vérifiées. Soit* $h(t) \in C_1$ *avec* $h(0) \in V$. *Soit* $h_\varepsilon(t)$ *une famille de* C_1 *avec* $h_\varepsilon(0) \in V$, *pour tout* ε, *et telle que : pour tout* $s > (0)$, h'_ε *est borné dans* $L^2((0, s); H)$ *et* $h_\varepsilon \to h$ *dans* $L^2((0, s); H)$. *De plus* $h_\varepsilon(0) \to h(0)$ *dans* V *quand* $\varepsilon \to 0$.

Soit $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la solution continue de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W) *une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* H, *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))u_\varepsilon(t) + \frac{du_\varepsilon(t)}{dt} = h_\varepsilon(t) \qquad u_\varepsilon(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \textit{pour tout } t > 0 \textit{ et } u_\varepsilon(0) = 0$$

$$\left[\text{resp. } B(t)\, u(t) + \frac{du(t)}{dt} = h(t), \qquad u(t) \in N(t) \qquad \textit{pour tout } t > 0 \textit{ et } u(0) = 0\right].$$

Alors, si V *est dense dans* W, *pour tout* $t \geq 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ *dans* W *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$ *dans* V *quand* $\varepsilon \to 0$.

(1) LIONS, Technical report 1, University of Kansas, 1957.

(2) D. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1438.

(3) $L^2((0, s); H)$ est l'espace des fonctions de carré sommable à valeurs dans H, muni de sa structure hilbertienne naturelle.

(4) $|u|_V$ désigne la norme dans V.

(5) Cette intersection n'est pas vide, elle contient toujours 0.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la presque-périodicité des solutions de l'équation non homogène des ondes.* Note de M. **SAMUEL ZAIDMAN**, présentée par M. Paul Montel.

On établit un théorème concernant la presque-périodicité des solutions de l'équation non homogène des ondes, déterminées par des conditions homogènes à la frontière, qui ont une trajectoire relativement compacte, en supposant la fonction perturbatrice presque-périodique.

1. Nous allons premièrement considérer l'équation homogène des ondes

$$u_{tt}(X, t) = \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_j}\right) - a(X)\,u(X, t) = L\,u(X, t), \tag{1}$$

où $X = (x_1, \ldots, x_n)$ appartient à un domaine borné D de l'espace à n dimensions, ayant une frontière S régulière. Nous allons considérer seulement des solutions $u(X, t)$ vérifiant une condition homogène sur la frontière, par exemple $u|_S = 0$. Les coefficients $a_{ij}(X)$, $a(X)$ satisfont aux conditions :

$$a(X) \geqq 0, \qquad a_{ij}(X) = \bar{a}_{ji}(X),$$

$$\sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X)\, t_i \bar{t}_j \geqq \alpha \sum_{i=1}^{n} |t_i|^2 \quad (\alpha > 0), \qquad a_{ij}(X) \in C^1(\bar{D}), \qquad a(X) \in C^0(\bar{D}).$$

Le comportement presque-périodique des solutions $u(X, t)$ considérées a fait l'objet de travaux de Muckenhoupt (1), S. Bochner (2), S. Bochner et J. von Neumann (3) et S. Soboleff (4). Une partie des résultats obtenus par ces auteurs peut se résumer ainsi :

Soit $\mathcal{H}$, l'espace de Hilbert complexe de vecteurs-fonctions à deux composantes $h(X) = \{u(X), v(X)\}$ où la métrique est donnée par

$$\|h(\cdot)\|_{\mathcal{H}}^2 = \int_D \left\{ \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_i}\frac{\partial \bar{u}}{\partial x_j} + a(X)\,|u(X)|^2 + |v(X)|^2 \right\} dX.$$

Alors, les solutions $u(X, t)$ considérées engendrent des fonctions vectorielles à valeurs dans $\mathcal{H}$, définies pour $-\infty < t < +\infty$ par

$$\vec{u}(t) = \{u(X, t), u_t(X, t)\}$$

et ces fonctions vectorielles sont presque-périodiques dans le sens de Bochner ([5]).

2. Soit $f(X, t)$ une fonction définie pour tout $T > 0$ dans le cylindre $\overline{D} \times (-T, T)$ appartenant à la classe C^1 dans ce cylindre, et *presque-périodique* comme fonction vectorielle définie pour $-\infty < t < +\infty$ et à valeurs dans l'espace de Banach $C^0(\overline{D})$. Soit aussi l'équation non homogène des ondes

$$(2) \qquad u_{tt}(X, t) = \sum_{i, j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(X)\frac{\partial u}{\partial x_j}\right) - a(X)\,u(X, t) + f(X, t) = \mathrm{L}u(X, t) + f(X, t).$$

Nous allons considérer aussi seulement des solutions $u(X, t)$ satisfaisant à une condition homogène sur la frontière S, par exemple $u|_S = 0$.

Il est à peu près immédiat que, vu la possibilité de résonance, il existe des solutions de (2) qui ne sont pas presque-périodiques.

Notre résultat affirme seulement que *toutes les solutions* $u(X, t)$ *de* (2) *considérées, pour lesquelles la fonction vectorielle attachée* $\vec{u}(t) = \{u(X, t), u_t(X, t)\}$ *à la trajectoire dans* $\mathcal{H}$ *relativement compacte, sont des fonctions presque-périodiques* [*d'une façon plus précise, la fonction vectorielle* $\vec{u}(t)$ *est presque-périodique*].

Ce résultat est analogue à un théorème de Bohr et Neugebauer ([6]) affirmant que toutes les solutions *bornées* sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation différentielle

$$(3) \qquad u^{(n)}(t) + \ldots + a_n u(t) = f(t),$$

où $f(t)$ est presque-périodique, sont des fonctions presque-périodiques.

En fait, notre résultat est l'analogue précis du suivant *cas particulier* du théorème de Bohr-Neugebauer :

Si $f(t)$ est presque-périodique, toutes les solutions bornées sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation $u''(t) = -a^2 u(t) + f(t)$, sont presque-périodiques.

Nous avons remplacé le mot « borné » par « relativement compact ». C'est habituel dans ce genre d'extensions, mais j'ignore si la condition est vraiment nécessaire.

3. La démonstration du résultat formulé plus haut, s'appuie essentiellement sur un résultat antérieur de l'auteur : Le théorème II.2 de ([7]) qui affirme la presque-périodicité de toutes les solutions relativement compactes sur $-\infty < t < +\infty$ de l'équation différentielle avec des fonctions vectorielles à valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$:

$$(4) \qquad \frac{d\vec{u}(t)}{dt} = \mathrm{A}\vec{u}(t) + \vec{f}(t)$$

lorsque toutes les solutions de l'équation homogène $d\vec{u}(t)/dt = \mathrm{A}\vec{u}(t)$ sont presque-périodiques et $\vec{f}(t)$ est presque-périodique. [A est un opérateur

linéaire fermé, généralement non borné, à domaine dense dans $\mathfrak{X}$, et qui engendre un groupe de transformations $T(t)$ tel que pour tout $x \in \mathfrak{X}$, la fonction vectorielle $\vec{y}(t) = T(t)\,x$ est presque-périodique].

La démonstration du résultat énoncé auparavant pour l'équation (2) peut alors se faire comme il suit :

On prend $\mathfrak{X} = \mathcal{H}$. L'opérateur L est négativement défini sur l'ensemble M des fonctions de $C^2(\overline{D})$ qui s'annulent sur S. Soit alors $\tilde{L}$ son extension de Friedrichs auto-adjointe et $\mathcal{D}_{\tilde{L}}$ son domaine. Soit aussi H_{-L} l'espace hilbertien obtenu par complétion de l'ensemble M dans la métrique

$$\int_D \left\{ \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(X) \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial x_j} + a(X)\,|\varphi(X)|^2 \right\} dX$$

et $H \equiv L^2(\overline{D})$. On a alors $\mathcal{H} = H_{-L} \times H$. On pose

$$A = \begin{pmatrix} \theta & I \\ \tilde{L} & \theta \end{pmatrix};$$

son domaine $\mathcal{D}_A$ est par définition l'ensemble $\mathcal{D}_{\tilde{L}} \times H_{-L}$. On montre que l'opérateur A satisfait à toutes les conditions du théorème II.2 de (7), et puis, que toutes les solutions classiques de l'équation (2) engendrent des solutions de l'équation (4) définies par les formules

$$\vec{u}(t) = \{ u(X, t),\ u_t(X, t) \}, \qquad \vec{f}(t) = \{ 0, f(X, t) \}.$$

On voit que les hypothèses du paragraphe 2 sur la fonction $f(X, t)$ impliquent la presque-périodicité de $\vec{f}(t)$ dans $\mathcal{H}$ et l'on obtient ainsi le résultat voulu.

(1) *J. Math. Phys.*, **9**, 1929, p. 163-198.
(2) *Acta Math.*, **62**, 1934, p. 227-237.
(3) *Ann. Math.*, **36**, 1935, p. 255-290.
(4) D. A. N., *S. S. S. R.*, **48**, 1945, nº **8**, p. 570; nº 9, p. 646.
(5) *Acta Math.*, **61**, 1933, p. 149-181.
(6) *Gött. Nachr.*, 1926, p. 8.
(7) *Rend. matem. e sue appl.*, S. V., **16**, 1957, p. 197-206.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Mesures dépendant harmoniquement d'un ou de deux groupes de variables.* Note de M. **Vazguen Avanissian**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit F l'espace vectoriel des fonctions continues $f(x)$, à support $K(f)$ compact dans un espace E (supposé localement compact), $\|f\| = \sup |f(x)|$, $x \in E$, une norme sur F. On désigne par μ_y une forme linéaire continue,

définie sur un sous-espace vectoriel F_1 de F, μ_y dépendant d'un paramètre $y=(y_1, \ldots, y_p)$ qui sera considéré comme un point de l'espace euclidien R^p. De même, on considère les formes linéaires $\mu_{y,z}$ dépendant de deux groupes de paramètres $(y)\in R^p$, $(z)\in R^q$. Soit Y un domaine de R^p et D un domaine de R^{p+q}.

DÉFINITION 1. — μ_y *sera dite une* $H_y(Y, F_1)$-*forme linéaire* (*mesure si* $F_1\equiv F$) *si :*

a. Pour chaque compact $K\subset Y$, *il existe un nombre* $M(K)$ *fini tel qu'on ait*

$$|\mu_y(f)|\leq M(K)\|f\| \quad \text{pour} \quad y\in K, \quad f\in F_1.$$

b. Quel que soit $f\in F_1$, *la fonction* $\mu_y(f)$ *est une fonction harmonique de* $y\in K$.

DÉFINITION 2. — $\mu_{y,z}$ *sera dite de même une* $\mathcal{H}_{y,z}(D, F_1)$-*forme linéaire* (*mesure si* $F_1\equiv F$) *si elle vérifie* $|\mu_{y,z}(f)|\leq M(K)\|f\|$, $M(K)$ *fini ne dépendant que du compact* $K\subset D$ *où varie* (y, z) *et à la condition suivante : pour* $y=y_0$ *fixé,* $\mu_{y_0,z}$ *est une* $H_z[D\cap y=y_0, F_1]$-*forme linéaire et pour* $z=z_0$ *fixé, une* $H_y[D\cap z=z_0, F_1]$-*forme linéaire.*

Exemple. — Soit E un ouvert de R^p et $G\subset E$. Pour toute fonction f dont le support $K(f)\subset E$, la mesure harmonique μ_y de $K(f)\cap G^*$ (G^* étant la frontière de G supposée assez régulière) au point $y\in G$ est une $H_y(G, F)$-mesure [si $K(f)\cap G^*=\emptyset$, $\mu_y(f)=0$].

PROPOSITION. — *Si* μ_y *est une* $H_y(Y, F)$-*mesure, sa norme* $\|\mu_y\|=\sup|\mu_y(f)|$, $f\in F$, $\|f\|\leq 1$ *est une fonction sousharmonique de y qui est continue positive.*

2. Nous dirons qu'une $H_y(Y_1, F_1)$-forme linéaire se prolonge en une $H_y(Y_2, F_2)$-forme linéaire $Y_1\subseteq Y_2$, $F_1\subseteq F_2$, si la première est la restriction de la deuxième à Y_1 et F_1. Les prolongements ci-dessous se font soit de Y_1 à Y_2, soit de F_1 à F_2.

THÉORÈME 1. — *Soit* F_1 *un sous-espace linéaire de* F. *Une* $H_y(Y, F_1)$-*forme linéaire de norme au plus* $M(K)$ *pour tout* $y\in K\subset Y_y$ *se prolonge en une* $H_y(Y, F)$-*mesure dont la norme sur* F *et pour* $y\in K$ *est au plus* $M(K)$.

On sait que pour chaque y fixé, le prolongement est possible (théorème de Hahn-Banach) mais le théorème ci-dessus affirme qu'il existe des prolongements tels que, comme fonction de y, on obtient une $H_y(Y, F)$-mesure, c'est-à-dire encore une fonction harmonique de y.

3. On a défini précédemment ([1]) les fonctions de la classe $S_{x,y}(D)$ et $H_{x,y}(D)$. Si $D=D_y\times D_z\subset R^{p+q}$ est un produit topologique W, et la variété $(y=0)\times D_z$, $0\in D_y$ on a

THÉORÈME 2. — *Soit* $\mu_{y,z}$ *une* $\mathcal{H}_{y,z}(D-W, F)$-*mesure. Si, au voisinage d'un point de* W, *la norme* $\|\mu_{y,z}\|$ *reste bornée,* $\mu_{y,z}$ *se prolonge d'une façon unique en une* $\mathcal{H}_{y,z}(D, F)$-*mesure et la norme* $\|\mu_{y,z}\|$, *qui est de la classe* $S_{y,z}(D-W)$, *se prolonge en une fonction de la classe* $S_{y,z}(D)$.

La démonstration du théorème 2 de ([1]).

THÉORÈME 3. — *Si* $\mu_{y,z}$ *est une* $\mathcal{H}_{y,z}(D^*, F)$-*mesure* ($D^*$ *est la frontière de* D

bornée) elle se prolonge en une $\mathcal{H}_{y,z}(\mathrm{D}, \mathrm{F})$*-mesure. La norme* $\|\mu_{y,z}\|$, *qui est de la classe* $\mathrm{S}_{y,z}(\mathrm{D}^\star)$, *se prolonge en une fonction de la classe* $\mathrm{S}_{y,z}(\mathrm{D})$.

4. DÉFINITION 3. — *Une fonction* $\mathrm{V}(x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_q)$ *sera dite de la classe* $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D})$, $\mathrm{D} = \mathrm{D}_x \times \mathrm{D}_y$ *si : a.* V *est bornée supérieurement sur tout compact de* D; *b.* V *est sous-harmonique de* $(x) \in \mathrm{D}_x$ *pour* y *fixé et harmonique de* $y \in \mathrm{D}_y$ *pour* (x) *fixé.*

Exemple. — Si $\sigma \Subset \mathrm{D}_y$ admet une fonction de Green et si $\mathrm{V} \in \mathrm{S}_{x,y}(\mathrm{D})$, on a

$$\int_{\mathrm{P} \in \sigma^\star} \mathrm{V}(x, \mathrm{P}) \frac{\partial g}{\partial n}(\mathrm{P}, y)\, d\sigma(\mathrm{P}) \in \mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D}_x \times \sigma).$$

A une fonction de la classe $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y$ considérée pour y fixé est associée une mesure de Radon μ_y, positive, qui dépend harmoniquement (au sens de b) de $y \in \mathrm{D}_y$. La masse totale contenue dans un ouvert de D_x est une fonction harmonique de y. La décomposition de Riesz de $\mathrm{V}(x, y)$ pour y fixé, dans un domaine $\sigma \subset \mathrm{D}_y$, nous fournira alors deux termes qui sont harmoniques de y.

THÉORÈME 4. — *Soit* $\mathrm{V} \in \mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D} - \mathrm{W})$, $\mathrm{W} = [(x = 0) \times \mathrm{D}_y]$, $\mathrm{D} = \mathrm{D}_x \times \mathrm{D}_y$, $0 \in \mathrm{D}_x$. *Si la mesure de Radon* μ_y *associée à* V *pour* y *fixé, est bornée en norme dans* $\mathrm{D}_x - 0$ *indépendamment de* y *et si la restriction de* V *à un ouvert* $\omega \subset \mathrm{D}_y$ *est prolongeable en une fonction de la classe* $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D}_x \times \omega)$, *dans ces conditions,* V *se prolonge en une fonction de la classe* $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D})$.

On désigne toujours par W la variété $(x = 0) \times \mathrm{D}_y$. Soit $\varphi(x) < +\infty$ une fonction sommable dans $\mathrm{D}_x - 0$ et $\mathrm{L}_r(\varphi)$ la moyenne de φ sur la frontière de la boule $\mathrm{B}(\mathrm{O}, r)$ de centre O et de rayon r portée par D_x. On se place dans le cas de $p > 2$, $q > 2$.

THÉORÈME 5. — *Soit* $\varphi(x)$ *une fonction sommable finie dans* $\mathrm{D}_x - 0$ *et telle que* $\mathrm{L}_r(\varphi) = o(r^{-(p-2)})$. *Si* V *de la classe* $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D} - \mathrm{W})$ *vérifie la condition* $\mathrm{V} \geqq \varphi$, $x \in \mathrm{D}_x - 0$, *pour tout* y, *alors : ou bien la moyenne* $\mathrm{L}_r(y)$ *de* V *sur la frontière de* $\mathrm{B}(0, r)$ *pour* y, *fixé est au voisinage de* $r = 0$ *une fonction croissante de* r, *pour tout* $y \in \mathrm{D}_y$ — *ou bien,* $\mathrm{L}_r(y)$ *est une fonction décroissante de* r *pour tout* $y \in \mathrm{D}_y$ *au voisinage de* $r = 0$.

COROLLAIRE. — *Soit* $\mathrm{V} \in \mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D} - \mathrm{W})$, V *bornée inférieurement par une constante* K. *Pour que* V *puisse être prolongée en une fonction de la classe* $\mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D})$, *il suffit que pour un certain point* $y_0 \in \mathrm{D}_y$, *la fonction* $\mathrm{V}(x, y_0)$ *soit prolongeable en une fonction sousharmonique de* x *dans* D_x.

THÉORÈME 6. — *Soit* $\mathrm{V} \in \mathrm{S}_x\mathrm{H}_y(\mathrm{D} - \mathrm{W},)$ $\mathrm{V} \geqq \varphi(x)$ *où* φ *est une fonction surharmonique de* x *finie en tout point de* D_x.

A. *S'il existe un point* $y_0 \in \mathrm{D}_y$, *tel que* $r^{p+s-3}\mathrm{L}_r(y_0)$ *soit sommable en* r, *on a uniformément*

$$\lim_{x=0} |x|^{p+s-2}\,\mathrm{V}(x, y) \searrow 0 \quad (s \text{ quelconque} > 0), \qquad y \in \mathrm{D}_y,$$

B. *Si* $\mathrm{L}_r(y_0) = \mathrm{O}(r^{-(p+s-2)})$, $r \to 0$ (*s non entier*), *la fonction*

$$\alpha(y) = \limsup_{x=0} |x|^{p+s-2}\,\mathrm{V}(x, y) \quad \textit{est sousharmonique de } y \in \mathrm{D}_y.$$

Pour l'établir, on utilise une propriété connue ([2]) des fonctions sousharmoniques au voisinage d'un point singulier.

([1]) AVANISSIAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2275.
([2]) BRELOT, *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 143.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Termes variationnels des chaînes de Markov.* Note (*) de M. **ROBERT COGBURN**, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème des lois limites de termes variationnels a été étudié dans le cas de l'indépendance pour les suites de variables aléatoires identiquement distribuées, pour des suites doubles générales et pour le cas intermédiaire ([1]). On considère ici ce problème dans le cas des chaînes de Markov. On se bornera aux chaînes de Markov à convergence exponentielle.

1. *Hypothèses et notations.* — Soit $X_1, X_2, \ldots$ une chaîne de Markov constante, c'est-à-dire à probabilités de transition de la forme

$$P^n(x, S) = P[X_{m+n} \in S \mid X_m = x]$$

indépendantes de m, et à fonctions de distribution $P_n(S) = P[X_n \in S]$. Nous supposons dans tout ce que suit que la chaîne est à convergence exponentielle : il existe des constantes a, $b > 0$ et une probabilité $\overline{P}$ telles que $|P^n(x,S) - \overline{P}(S)| \leq ae^{-bn}$ pour tout entier n, tout nombre réel x, et tout ensemble de Borel S. Nous considérons le problème des lois limites des termes variationnels.

Soient $X_{nk} = f_n(X_k)$, $k = 1, \ldots, k_n \to \infty$, où les f_n sont des fonctions de Borel finies. Soient X^*_{nr} les termes variationnels correspondants. Posons $L_n(x) = k_n \overline{P}[X_{n1} < x]$, $g_{r_n} = (r_n - L_n)/\sqrt{k_n}$, $I_{nk}(x) = I_{[X_{nk} < x]} = 1$ pour $X_{nk} < x$ et 0 pour $X_{nk} \leq x$, $I_n = \sum_{k=1}^{k_n} I_{nk}$, $\bar{I}_n - EI_n)/\sqrt{k_n}$, $\sigma_2^n = \sigma^2\{\bar{I}_n\}$.

Supposons que $P_1 = P_n = \overline{P}$ et soit $Q_n^k(S)$, $k \geq n$, la probabilité qu'au moins n des événements $[X_{m+1} \in S], \ldots, [X_{m+k} \in S]$ aient lieu étant donné l'événement $[X_m \in S] \bigcap_{j=n-k}^{m-1} [X_j \in S^c]$. Soit $\{S_m\}$ une suite d'ensembles de Borel telle que $\lim \overline{P}S_m = 0$, et soit $q_n = \lim_k \overline{\lim_m}\, Q_n^k(S_m)$, $n = 0, 1, \ldots$ lorsque cette limite existe.

La classe des suites possibles $\{q_k\}$ *satisfait aux relations* (i) $q_0 = 1$, $q_k \downarrow 0$, *et* (ii) $q_{n+k} \leq ae^{-bk} q_n$ *pour* $n = 0, 1, \ldots; k = 1, 2, \ldots$.

Cas A : $q_n = \tau^n$ ($\tau \leq e^{-b}$ nécessairement). Ce cas A a lieu si A 1 :

$$\sup_{x \in \bigcup_n^\infty S_k} P(x, T) - \inf_{x \in \bigcup_n^\infty S_k} P(x, T) \to 0 \qquad \text{lorsque} \quad n \to \infty$$

pour chaque ensemble de Borel T. Lorsque $S_n = (-\infty, x_n)$, $x_n \to -\infty$, A 1 se réduit à A 2 : $\lim_{x \to -\infty} P(x, T)$ existe pour chaque ensemble de Borel T.

Lorsque les variables aléatoires sont indépendantes alors $\tau = 0$ et $q_0 = 1$, $n \geqq 1$, mais la réciproque n'est pas vraie.

Comme dans le cas de l'indépendance le problème des termes variationnels se réduit à celui des lois limites pour les suites $\{I_n\}$ et $\{\bar{I}_n\}$, par l'usage de la relation $[X^*_{nr} < x] = [I_n(x) \geqq r]$.

2. *Le problème limite central pour les indicateurs :*

Théorème I. — *Soient* $J_{nk} = I_{[X_k \in S_n]}$, $J_n = \sum_{k=1}^{k_n} J_{nk}$, et $J_n = (\bar{J}_n - EJ_n)/\sqrt{k_n}$.

1. *Si* $\lim \sigma_n^2 = \sigma^2 \to \infty$, *alors quelle que soit la distribution initiale* P_1, $\mathcal{L}(\bar{J}_n) \to \mathcal{N}(0, \bar{\sigma}^2)$ *pour* $\bar{\sigma}^2 > 0$, *et* $\mathcal{L}(\bar{J}_n) \to \mathcal{L}(0)$ *pour* $\bar{\sigma}^2 = 0$.

2. *Si* P_1 *est absolument continue par rapport à* $\bar{P}$, *alors* $EJ_n = K_n \bar{P} S_n \to 0$ *ou* ∞ *entraîne que* $\mathcal{L}(J_n) \to \mathcal{L}(0)$ *ou* $\mathcal{L}(\infty)$, *respectivement.*

Si pour les S_n *ci-dessus la suite correspondante* $\{q_n\}$ *existe et* $EJ_n \to \lambda < \infty$, *alors* $\mathcal{L}(J_n) \to \mathcal{L}(\{q_n\}, \lambda)$ *avec fonction caractéristique* $\exp\{\lambda \Theta \Sigma_1^\infty (e^{iuk} - 1)(q_{k-1} - q_k)\}$ *où* $\Theta = 1/\Sigma_0^\infty q_k$.

Dans le cas A nous avons $P[J = 0] = e^{-\lambda(1-\tau)}$ et

$$P[J = n] = e^{-\lambda(1-\tau)} \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{k!} \binom{n-1}{k-1} (\lambda(1-\tau)^2)^k \tau^{n-k} \qquad (n = 1, 2, \ldots)$$

et

$$P[J \geqq n] = \int_0^\lambda K_n(t, \tau)\, e^{-t(1-\tau)}\, dt$$

où

$$K_n(t, \tau) = (1 - \tau \sum_{m=0}^{n-1} \frac{1}{m!} \binom{n-1}{m} (t(1-\tau)^2)^m \tau^{n-m-1}.$$

Dans le cas général $P[J = 0] = e^{-\lambda\theta}$, et $P[J = n]$ est une fonction plus compliquée de λ, $\{q_n\}$.

3. *Lois limites des termes variationnels.* — Soient $S_n(x) = f_n^{-1}\{(-\infty, x)\}$, $\{q_m(x)\}$ la suite correspondant aux $S_n(x)$, et posons $\theta(x) = 1/\Sigma q_m(x)$. Dans le cas A, nous posons $\tau(x) = q_1(x)$. Sous l'hypothèse A 1, $\{q_m(x)\} = \{\tau^m\}$ existe et ne dépend pas de x, et si $f_n(X) = (X - a_n)/b_n$, $b_n > 0$, l'hypothèse A 1 se réduit à l'hypothèse A 2 pour $b_n x + a_n \to -\infty$.

Théorème II. — *Dans le cas de convergence exponentielle avec probabilité initiale* P_1 *absolument continue par rapport à* $\bar{P}$.

1. *Si* $\{q_n(x)\}$ *existe pour chaque* x, *alors*

$$\Delta_n = P[X^*_{n1} < x] - (1 - e^{-L_n(x)\theta(x)}) \to 0 \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}(X^*_{n1}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}(X)$$

si et seulement si $L_n(x) \xrightarrow[c]{w} L(x)$, *et* $F(x) = 1 - e^{-L(x)\theta(x)}$.

2. *Dans le cas* A, *si* $\tau(x)$ *existe pour chaque* x, *alors*

$$\Delta_n = P[X^*_{nr} < x] - \int_0^{L_n(x)} K_r(t, \tau(x))\, e^{-t(1-\tau(x))}\, dt \to 0$$

et $\mathcal{L}(X^*_{nr}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}_r(X)$ *si et seulement si* $L_n(x) \xrightarrow[c]{w} L(x)$, *et*

$$F(x) = \int_0^{L(x)} K_r(t, \tau(x))\, e^{-t(1-\tau(x))}\, dt.$$

A partir du théorème précédent on obtient tout de suite le théorème correspondant pour les $X_{n, k_n - r}$ avec r fixe.

THÉORÈME III. — *Dans le cas de convergence exponentielle et quelle que soit la distribution initiale, pour des rangs variables* r_n : *si* $\liminf \sigma_n(x) > 0$, *ou si* $\sigma_{n'} \to 0$ *entraîne* $|g_{r_{n'}}/\sigma_{n'}| \to \infty$, *alors*

1. $\overline{\Delta}_n = P[X^*_{n,r_n} < x] - 1/\sqrt{2\pi} \int_{g_{r_n}(n)/\sigma_n(x)}^{\infty} e^{-t^2/2}\, dt \to 0.$

2. $\mathcal{L}(X^*_{n,r_n}) \xrightarrow[c]{w} \mathcal{L}(X)$ *si et seulement si* $g_{r_n}/\sigma_n \xrightarrow[c]{w} \overline{g}$ *et alors*

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\overline{g}}^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt.$$

Convergence normale. — Soit pour un $\gamma > 0$ $\xi_n(\gamma) = K_n/\alpha_n \overline{E}[\Sigma_1^{\alpha_n} X_{nk}] I_{[|\Sigma_1^{\alpha_n} X_{nk}| < \gamma]}$ *ou* $\overline{E}$ *est l'espérance mathématique correspondant à la probabilité stationnaire* $\overline{P}$, $X_{nk} = (f(X_k) - a_n)/b_n$, *et soit*

$$\nu_n^2(\gamma) = \frac{k_n}{\alpha_n} \overline{E}(\Sigma_1^{\alpha_n} X_{nk})^2 I_{[|\Sigma_1^{\alpha_n} X_{nk}| < \gamma]} - \frac{\alpha_n}{k_n}(\varepsilon_n(\gamma))^2,$$

où $\log K_n = o(\alpha_n)$ *et* $\alpha_n = o(K_n)$.

Si $X^*_{n1} \xrightarrow{P} 0$, $X^*_{n,k_n} \xrightarrow{P} 0$, *ou ce qui revient ou même*, $\max_k |X_{nk}| \xrightarrow{P} 0$, *alors* $\xi_n(\gamma) \to \xi$ *finie*, $\nu_n^2(\gamma) \to \nu^2$ *finie entraîne que* $\mathcal{L}(\Sigma_1^{k_n} X_{nk}) \to \mathcal{N}(\xi, \nu^2)$.

Soit $\rho_n = r_n/k_n \to \rho$, $0 < \rho < 1$, et soit (H_a), l'hypothèse que

$$\liminf(\rho_n - \overline{P}[X_{n1} < a - \varepsilon]) > 0,$$
$$\limsup \rho_n - \overline{P}[X_{n1} < a + \varepsilon]) < 0 \qquad \text{pour chaque } \varepsilon > 0.$$

Si (H_a) *a lieu alors* $X^*_{nr_n} \xrightarrow{P} a$. *Si de plus* $K_n/\log^2 n \to \infty$, *alors* $X^*_{nr_n} \xrightarrow{p.p.} a$.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Voir* R. COGBURN, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3408 et les références qui y sont données.

MÉCANIQUE. — *Structure périodique des mouvements du pendule paraconique à support anisotrope à Bougival et Saint-Germain, en juillet* 1958. Note (*) de M. **Maurice Allais**, transmise par M. Albert Caquot.

Les résultats d'analyse harmonique précédemment indiqués ([1]) sont complétés relativement aux périodes de 24 h 50 mn, 24 h et 12 h. L'analyse effectuée montre qu'au cours du mois de juillet 1958 et dans les deux laboratoires de Bougival et Saint-Germain, les effets de périodes voisines de 24 h 50 mn sont peu différents, alors que les effets de périodes voisines de 24 h et 12 h sont sensiblement de valeurs opposées.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai montré que les structures périodiques des séries d'observations de juillet 1958 du mouvement du pendule paraconique à support anisotrope se correspondent d'une façon remarquable lorsque les observations sont analysées avec un filtre de Buys Ballot de 25 h. La présente Note rend compte des résultats obtenus avec des filtres de 24 h 50 mn, 24 h et 12 h.

Le tableau donné en Annexe I donne les résultats numériques d'ensemble de ces analyses et les Annexes II à VIII les représentent graphiquement. Les notations B et S correspondent respectivement aux deux pendules de Bougival et Saint-Germain, B + S et B — S correspondent à la demi-somme et à la demi-différence des azimuts observés. Les 30 jours d'observation ont été répartis en quatre périodes élémentaires de 7, 8, 8 et 7 jours désignées par les chiffres 1, 2, 3 et 4. La notation 1 + 2 désigne la première quinzaine et la notation 1 + 2 + 3 + 4 le mois entier. Θ représente l'heure du sommet de la sinusoïde d'ajustement en temps universel; $\Theta - \Theta_{12L}$ représente l'heure du sommet en temps lunaire, en prenant comme origine l'heure de passage de la Lune au méridien.

On constate que tout se passe comme si, au cours du mois de juillet 1958, les effets d'une période voisine de 24 h 50 mn étaient sensiblement les mêmes dans les deux laboratoires, les effets de périodes voisines de 24 h et 12 h étant de signe opposé.

Les graphiques V à VIII montrent que cette structure se constate également dans chaque quinzaine considérée isolément ([2]).

On voit encore qu'en prenant pour le filtre la valeur rigoureuse de 24 h 50 mn, soit 24 h de temps lunaire, les résultats d'analyse pour B et S sont dans l'ensemble beaucoup plus voisins que ceux correspondant au filtre de 25 h (Annexes I et II et *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1428).

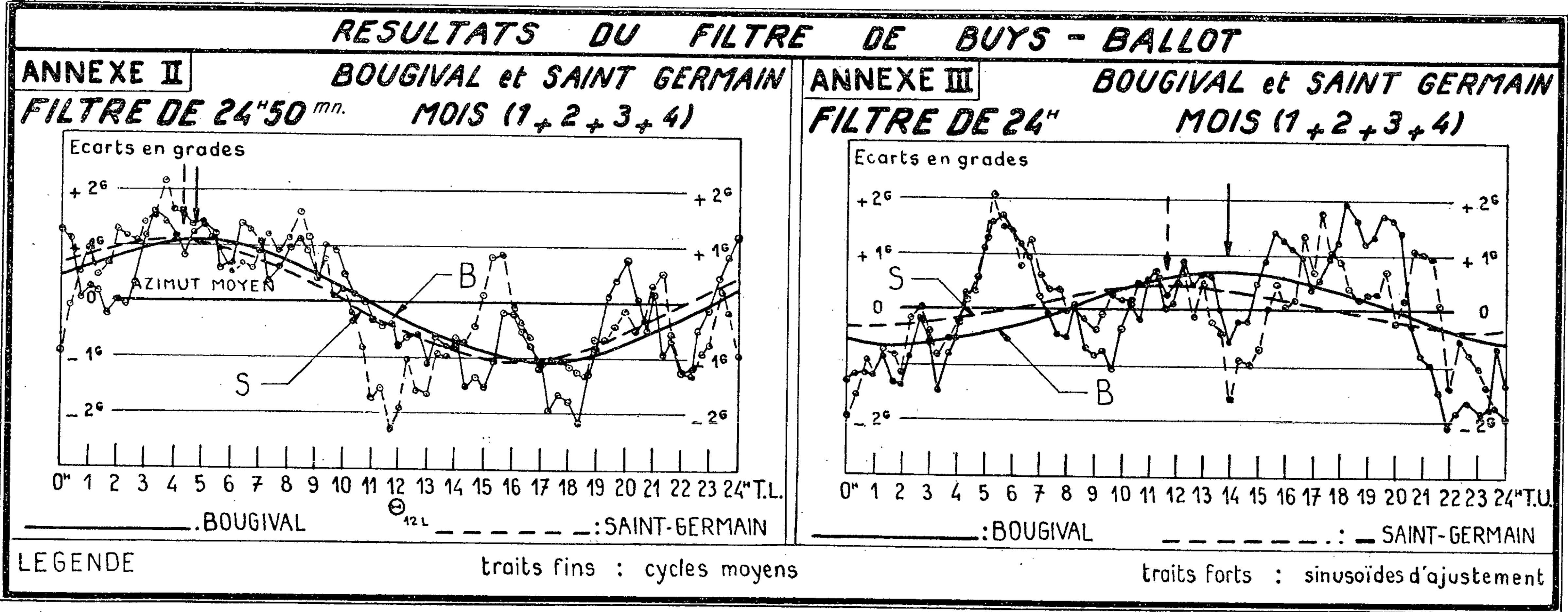
(*) Séance du 10 novembre 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1428.

([2]) On voit que la demi-somme B + S ne comporte pratiquement pas de composantes de

ANNEXE I — TABLEAU DES RESULTATS DE JUILLET 1958

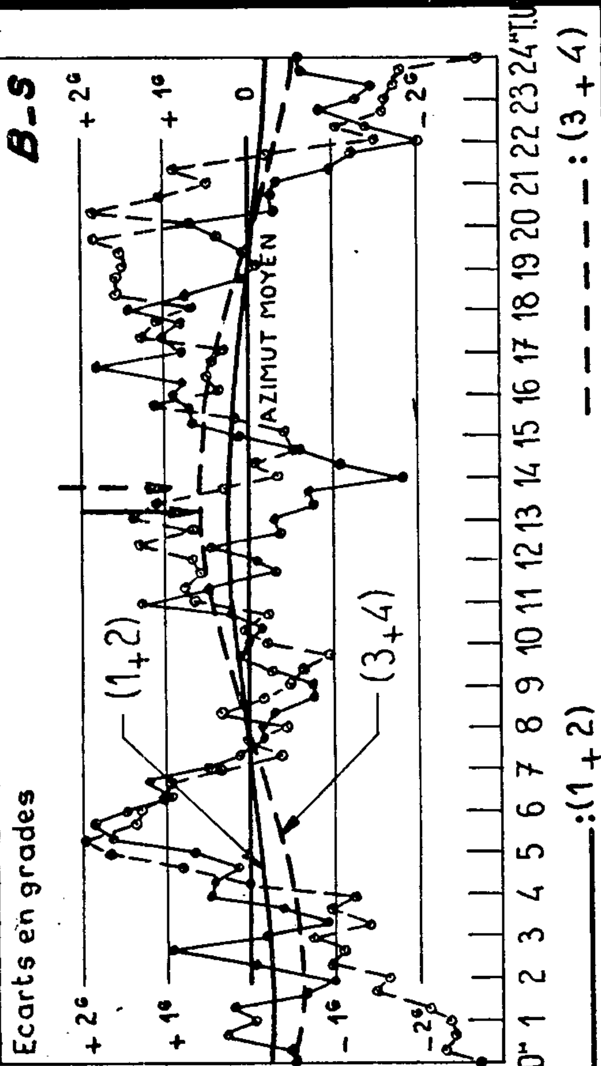
PERIODE DU FILTRE	PENDULE	PERIODE DE TEMPS	2R	Θ	$Θ - Θ_{12L}$	PERIODE DU FILTRE	PENDULE	PERIODE DE TEMPS	2R	Θ	$Θ - Θ_{12L}$
$24^{h}50^{mn}$	B	1 + 2 + 3 + 4	2,174		− $7^{h}23$	25^{h}	B + S	1 + 2	1,804		− $7^{h}45$
	S	″	2,106		− $7^{h}55$		″	3 + 4	2,880		− $8^{h}01$
25^{h}	B	1 + 2 + 3 + 4	2,662		− $8^{h}01$	24^{h}	B − S	1 + 2	0,502	$13^{h}17$	
	S	″	1,840		− $7^{h}47$		″	3 + 4	1,708	$13^{h}49$	
24^{h}	B	1 + 2 + 3 + 4	1,394	$13^{h}56$		12^{h}	B − S	1 + 2	1,502	$5^{h}26$	
	− S	″	0,776	$11^{h}40$			″	3 + 4	1,986	$6^{h}31$	
12^{h}	B	1 + 2 + 3 + 4	1,890	$5^{h}41$		25^{h}	B − S	1 + 2	1,388		$7^{h}23$
	− S	″	1,540	$6^{h}30$			−(B − S)	3 + 4	1,880		$7^{h}54$



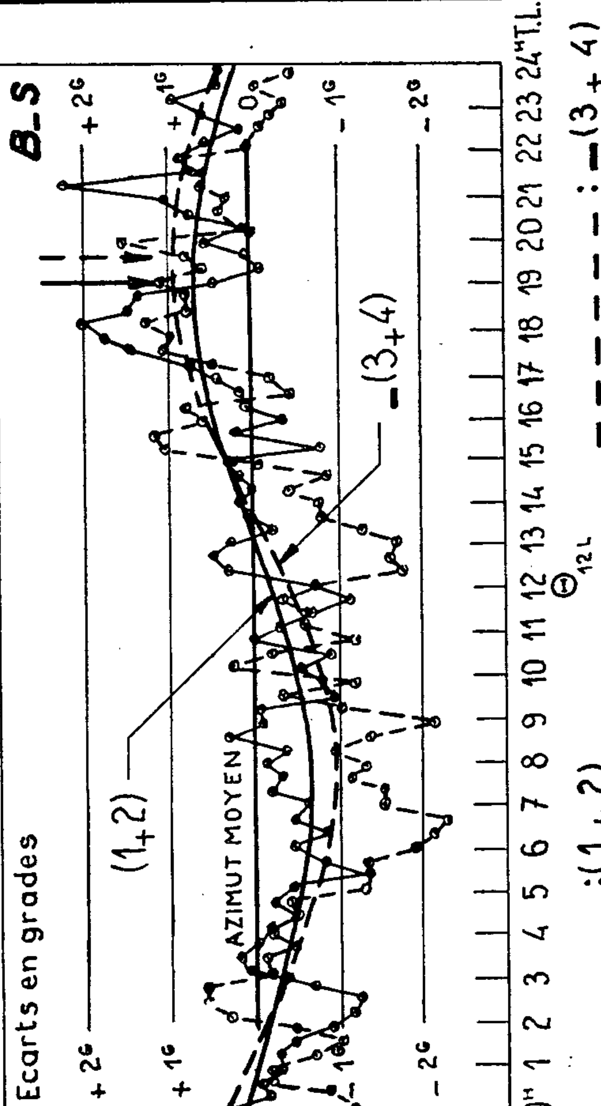
RESULTATS DU FILTRE DE BUYS - BALLOT

ANNEXE IV BOUGIVAL et St GERMAIN MOIS
FILTRE DE 12^h (1+2+3+4)

ANNEXE V BOUGIVAL – St GERMAIN QUINZAINES
FILTRE DE 12^h (1+2) et (3+4) B–S



ANNEXE VI BOUGIVAL + SAINT GERMAIN
FILTRE DE 25^h QUINZAINES (1+2) et (3+4) B+S



LEGENDE : traits fins : cycles moyens traits forts : sinusoïdes d'ajustement

périodes voisines de 24 h et 12 h, alors que la demi-différence B — S ne comporte pratiquement pas de composante de période voisine de 24 h 50 mn.

L'application du filtre de 25 h de Buys Ballot à (B — S) équivaut ainsi à l'application d'un filtre de 25 h à une onde de 24 h.

AÉRODYNAMIQUE. — *Facteur thermique pariétal et densité de flux de chaleur à la paroi dans une couche limite laminaire à propriétés physiques constantes, avec gradient de pression.* Note de M. **Bernard le Fur**, présentée par M. Joseph Pérès.

En utilisant une méthode d'intégration par approximations successives, on trouve que le facteur thermique pariétal est indépendant du gradient de pression en seconde approximation ; c'est une fonction analytique du nombre de Prandtl.

1. Nous nous placerons dans le cas d'une couche limite laminaire dont la vitesse extérieure u_e et la différence entre la température à la paroi θ_p et la température extérieure θ_e seraient assez faibles pour qu'on puisse supposer que la viscosité μ, la masse volumique ρ, la conductibilité thermique λ et la chaleur spécifique à pression constante C_p du fluide sont constantes.

Si l'on prend comme variables indépendantes l'abscisse x et la fonction de courant $\psi = \rho\int_0^y u\,dy$, les équations différentielles de l'impulsion et de l'énergie seront de la forme

$$\frac{\partial Z}{\partial x} - \rho\mu u\frac{\partial^2 Z}{\partial \psi^2} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\rho\mu}{\mathfrak{P}}\frac{\partial}{\partial\psi}\left(u\frac{\partial T}{\partial \psi}\right) = -\frac{\rho\mu}{2C_p}\frac{\partial u}{\partial\psi}\frac{\partial Z}{\partial\psi}, \tag{2}$$

avec

$$Z(x, \psi) = u_e^2 - u^2 \qquad \text{et} \qquad T(x, \psi) = \theta - \theta_e.$$

$\mathfrak{P} = \mu C_p/\lambda$ est le nombre de Prandtl.

$Z(x, \psi)$ et $T(x, \psi)$ devront satisfaire aux conditions aux limites :

$$\lim_{x\to 0} Z(x, \psi) = 0, \qquad \lim_{\psi\to 0} Z(x, \psi) = u_e^2, \qquad \lim_{\psi\to\infty} Z(x, \psi) = 0; \tag{3}$$

$$\lim_{x\to 0} T(x, \psi) = 0, \qquad \lim_{\psi\to 0} T(x, \psi) = \theta_p - \theta_e, \qquad \lim_{\psi\to\infty} T(x, \psi) = 0. \tag{4}$$

2. Pour résoudre par approximations successives les équations (1) et (2), nous choisirons comme fonction de départ $Z_0 = 0$, solution qui satisfait à la première et à la troisième condition du système (3).

La première approximation Z_1 sera obtenue en cherchant la solution de l'équation

$$\frac{\partial Z_0}{\partial x} - \rho\mu u_1\frac{\partial^2 Z_1}{\partial\psi^2} = 0. \tag{5}$$

Si l'on s'impose de ne satisfaire qu'à la deuxième condition du système (3), on aura

$$(6) \qquad \left\{ \begin{aligned} Z_1 &= u_e^2 - \frac{2\tau_p}{\rho\mu}\psi, \\ u_1 &= \left(\frac{2\tau_p}{\rho\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \psi^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right.$$

La tension de frottement à la paroi

$$\tau_p = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_p$$

reste indéterminée dans la première approximation.

La seconde approximation, Z_2 et T_2, sera obtenue en cherchant les solutions des équations

$$(7) \qquad \frac{\partial Z_2}{\partial x} - \rho\mu u_1 \frac{\partial^2 Z_2}{\partial \psi^2} = 0,$$

$$(8) \qquad \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{\rho\mu}{\mathfrak{L}} \frac{\partial}{\partial \psi}\left(u_1 \frac{\partial T_2}{\partial \psi}\right) = - \frac{\rho\mu}{2 C_p} \frac{\partial u_1}{\partial \psi} \frac{\partial Z_2}{\partial \psi},$$

avec les conditions aux limites (3) et (4).

Lighthill [1] a résolu l'équation (7) et l'équation (8) sans second membre (c'est-à-dire en négligeant l'échauffement dû au frottement) en utilisant le changement de variable

$$(9) \qquad t = \int_0^x (2\rho\mu\tau_p)^{\frac{1}{2}} \, dx$$

et la transformation de Laplace par rapport à la variable t.

Lighthill a obtenu la tension de frottement à la paroi sous la forme d'une équation intégrale

$$u_e^2(x) = \frac{2 . 3^{\frac{1}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)(\rho\mu)^{\frac{2}{3}}} \int_0^x \left(\int_{x'}^x \sqrt{\tau_p(z)}\, dz\right)^{-\frac{1}{3}} [\tau_p(x')]^{\frac{3}{2}} \, dx'.$$

3. Nous avons intégré l'équation (8) avec second membre en utilisant la méthode de variation des constantes.

Soit $\mathcal{C}_2(p, \psi)$ l'image de $T_2(t, \psi)$ dans la transformation de Laplace, on aura

$$(11) \qquad \begin{aligned} \mathcal{C}_2(p, \psi) = &\left\{ 2^{-\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \delta(p) + \frac{2^{\frac{1}{3}}}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \mathfrak{L}^{\frac{1}{6}} \frac{\zeta(p)}{2 C_p} \int_0^s z^{\frac{1}{3}} K_{\frac{1}{3}}\left(z \mathfrak{L}^{-\frac{1}{2}}\right) I_{\frac{1}{3}}(z)\, dz \right\} I_{-\frac{1}{3}}(s) \\ &- \left\{ 2^{-\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \delta(p) - 2^{-\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \mathfrak{L}^{\frac{2}{3}} {}_2F_1\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; 1 - \mathfrak{L}\right) \frac{\zeta(p)}{2 C_p} \right. \\ &\left. + \frac{2^{\frac{1}{3}}}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \mathfrak{L}^{\frac{1}{6}} \frac{\zeta(p)}{2 C_p} \int_0^s z^{\frac{1}{3}} K_{\frac{1}{3}}\left(z \mathfrak{L}^{-\frac{1}{2}}\right) I_{-\frac{1}{3}}(z)\, dz \right\} I_{\frac{1}{3}}(s), \end{aligned}$$

avec

$$s = \frac{4}{3}(p\mathcal{P})^{\frac{1}{2}}\psi^{\frac{3}{4}};$$

$\delta(p)$ et $\zeta(p)$ sont respectivement les images de $\theta_p(t) - \theta_e(t)$ et de $u_e^2(t)$.

4. La densité de flux de chaleur à la paroi :

$$\Phi_p = -\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_p = -2\lambda\left(\frac{\rho\tau_p}{2\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \lim_{\psi\to 0}\psi^{\frac{1}{2}}\frac{\partial T}{\partial\psi}$$

sera donnée sous la forme d'une intégrale de Stieltjes :

$$(12)\qquad \Phi_p = -\lambda\left(\frac{\rho\tau_p}{2\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2^{\frac{2}{3}}3^{\frac{1}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \frac{\mathcal{P}^{\frac{1}{3}}}{(2\rho\mu)^{\frac{1}{6}}} \int_0^x \left(\int_{x'}^x \sqrt{\tau_p(z)}\,dz\right)^{-\frac{1}{3}} d[\theta_p(x') - \theta_f(x')],$$

où τ_p est solution de l'équation intégrale (10).

On voit que la formule (12) diffère de la formule correspondante donnée dans la référence [1] par le fait qu'on y a remplacé $\theta_p - \theta_e$ par $\theta_p - \theta_f$, où θ_f est la température de frottement : $\theta_f = \theta_e + r(\mathcal{P})(u_e^2/2C_p)$.

Le facteur thermique pariétal $r(\mathcal{P})$ s'exprime à l'aide d'une série hypergéométrique

$$(13)\qquad r(\mathcal{P}) = \mathcal{P}^{\frac{2}{3}}\,{}_2F_1\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; 1 - \mathcal{P}\right)$$

convergente lorsque $0 < \mathcal{P} < 2$, et

$$(14)\qquad r(\mathcal{P}) = \mathcal{P}^{\frac{1}{3}}\,{}_2F_1\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; \frac{\mathcal{P} - 1}{\mathcal{P}}\right)$$

convergente lorsque $1/2 < \mathcal{P} < \infty$.

5. Le facteur thermique pariétal donné par les formules (13) et (14) est donc indépendant du gradient de pression dans le cadre de la seconde approximation.

Les valeurs du facteur thermique pariétal pour différentes valeurs du nombre de Prandtl sont portées sur le tableau suivant :

$\mathcal{P}$	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1,0.	1,1.
$r(\mathcal{P})$	0,770	0,835	0,894	0,948	1,000	1,049
réf. [2]	0,770	0,835	0,895	0,950	1,000	1,050
$\mathcal{P}^{\frac{1}{2}}$	0,775	0,837	0,894	0,949	1,000	1,049

Les formules (13) et (14) donnent donc des valeurs plus voisines des résultats de E. Pohlhausen [2] que l'expression empirique $\mathcal{P}^{1/2}$.

Lorsque $\mathcal{P}$ tend vers zéro, l'expression (13) de $r(\mathcal{P})$ tend vers

$$\frac{\Gamma^3\left(\frac{1}{3}\right)}{2\pi\sqrt{3}}\mathcal{P}^{\frac{2}{3}}.$$

Lorsque $\mathfrak{X}$ tend vers l'infini, l'expression (14) de $r(\mathfrak{X})$ tend vers

$$\frac{\Gamma^3\left(\frac{1}{3}\right)}{2\pi\sqrt{3}}\mathfrak{X}^{\frac{1}{3}}.$$

(¹) M. J. Lighthill, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **202**, 1950, p. 359-377.
(²) E. Pohlhauhen, *Z. angew. Math. u. Mech.*, **1**, 1921, p. 115.

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulements transsoniques au voisinage d'un point de rencontre d'une onde de choc avec une ligne sonique.* Note (*) de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

La construction locale d'un écoulement transsonique au voisinage d'un point de rencontre d'une onde de choc et d'une ligne sonique est un problème préliminaire important en vue de l'étude théorique des écoulements transsoniques avec chocs. La présente Note montre que de tels écoulements, nécessairement homogènes, ne peuvent exister que pour un intervalle extrêmement réduit de l'ordre d'homogénéité.

1. Le problème envisagé a déjà fait l'objet d'une Note antérieure (¹) : il s'agit d'étudier la nature de l'écoulement au voisinage d'un point où une onde de choc infiniment faible rencontre une ligne sonique. Dans ce problème purement local on peut légitimement supposer que le fluide obéit strictement aux lois de similitude transsonique. Par suite, en utilisant les variables du plan de l'hodographe, la détermination de l'écoulement dépend de la résolution d'une équation de Tricomi (E). La nature locale du problème montre encore qu'asymptotiquement l'écoulement est *homogène* ; les solutions de (E) à utiliser sont donc des *premières solutions de Darboux*. Dans le travail cité, le problème est envisagé exclusivement dans le plan de l'hodographe ; une des difficultés essentielles provient de l'écriture assez compliquée des conditions de choc. Dans cette Note, toute une partie de la discussion est faite dans un plan lié au plan physique, déjà introduit par Guderley, mais on utilise les solutions de l'hodographe pour préciser le comportement exact des solutions.

2. Soient Ox, Or deux axes rectangulaires ; le potentiel des vitesses de perturbation par rapport à un écoulement sonique parallèle à Ox est solution de

$$\varphi_{rr} - (\gamma + 1)\,\varphi_x \varphi_{xx} = 0. \qquad (1)$$

On met en évidence les solutions homogènes en posant ($n > 1$)

$$\varphi = r^{3n-2} f(\zeta), \qquad (\gamma + 1)^{1/3} r^n \zeta = x, \qquad s\zeta^3 = f(\zeta), \qquad t\zeta^2 = f'(\zeta) \qquad (2)$$

formules qui déterminent une solution de (1) à partir d'une solution du système

$$\frac{d\zeta}{\zeta} = \frac{ds}{t - 3s} = \frac{(n^2 - t)\,dt}{2t^2 + (3n^2 - 5n)\,t - (3n - 2)(3n - 3)}. \qquad (3)$$

Un écoulement homogène a donc pour image dans le plan (s, t) une courbe intégrale de l'équation différentielle $(\mathcal{E})$ définie par la seconde égalité (3). Pour un tel écoulement un choc est une courbe $\zeta = \text{Cte}$ le long de laquelle s est continue, t discontinue, la valeur moyenne des valeurs de t étant égale à n^2.

3. Les points singuliers de $(\mathcal{E})$ sont le nœud A $(s=0,\ t=0)$, le nœud C $[(3n-2)s=5n^3,\ t=n^2]$, le col D $(3s=1,\ t=1)$, sans compter un nœud B et un col à l'infini. On voit aisément que A correspond à ζ infini, B à $\zeta=0$, C à une caractéristique $\zeta=\zeta_0$. Les intégrales peuvent être prolongées analytiquement au-delà des nœuds A et B, mais non en général au-delà de C; toutefois, si l'on convient de prolonger un arc tangent en C à la direction ordinaire, par un autre arc tangent à cette direction, la solution $\varphi(x, r)$ correspondante a des dérivées secondes continues, même au voisinage de $\zeta=\zeta_0$. La discussion est facilitée si l'on envisage le lieu des points où la tangente est parallèle aux axes s et t et l'intégrale particulière $(\mathrm{I})\, 4t^3 = 9\,[(3n-2)s-nt]^2$ qui correspond à un écoulement par ondes simples. Si une courbe coupe $t=n^2$ en un point distinct de C, ce point correspond à une ligne limite de l'écoulement. La courbe intégrale cherchée, qui d'après les conditions de choc comprend à la fois des points d'ordonnée inférieure et supérieure à n^2, passe donc par C. Or, on peut aisément prouver le résultat suivant : *Toute courbe intégrale passant par* C *recoupe* $t=n^2$ *en un point distinct de* C *si* $5n<7$. Ce résultat contient en particulier le résultat négatif annoncé dans ([1]) et démontré par une voie indépendante mais plus compliquée.

4. La solution cherchée doit correspondre à un voisinage de l'origine O du plan (x, r). La courbe intégrale, après prolongements successifs en A, B, C, doit donc passer deux fois en A et deux fois en B. Pour préciser ce point, on fait appel à une représentation analytique des solutions à l'aide des variables de l'hodographe u et v. Posons

$$\chi = xu + rv - \varphi, \qquad u=\varphi_x, \qquad v=\varphi_r, \qquad r=\chi_v, \qquad x=\chi_u,$$

alors χ est solution d'une équation de Tricomi, et les solutions homogènes étudiées correspondent à des premières solutions de Darboux

$$\chi = v^p\,\mathrm{G}(y), \qquad v^2 y = w^2 = \left(\frac{4}{9}\right)(\gamma+1)u^3, \qquad (3n-3)p = 3n-2,$$

$\mathrm{G}(y)$ est une fonction hypergéométrique; x et r s'expriment simplement à l'aide de fonctions hypergéométriques. Les valeurs de s et t s'en déduisent aisément. Il n'est pas question ici d'entrer dans les détails. La méthode suivie consiste à étudier lorsque n (ou p) varie, la variation de certaines courbes intégrales remarquables : la courbe $(\mathcal{D})$ [distincte de (I)] issue de D, la courbe $(\mathcal{A}_e)$ tangente en A à la direction exceptionnelle, la courbe $(\mathcal{C})$ [analytique et distincte de (I)] issue de C. On montre alors qu'une solution du

problème n'est possible que si $3/2 < p < 11/6$, c'est-à-dire si $7/5 < n < 5/3$. En général, *le choc et la ligne sonique sont tangents et présentent des concavités opposées*. A ce stade de l'étude peuvent *a priori* se présenter deux types d'écoulements pour lesquels il y a passage du supersonique au subsonique, le choc présentant sa concavité vers l'aval ou vers l'amont (ce dernier cas n'est possible que si $3/2 < n < 5/3$).

5. Les résultats qui précèdent fournissent des conditions nécessaires. Elles ne sont pas suffisantes. Il faut encore qu'en suivant la courbe intégrale du point image de la face amont du choc au point image de la face aval, ζ prenne la même valeur aux deux extrémités de l'arc. Il semble difficile de faire une étude analytique précise de cette condition. Ayant fait le choix d'un arc acceptable dans le demi-plan $t > n^2$, on dispose encore d'un paramètre pour tracer l'arc issu de C dans le demi-plan complémentaire, et par suite on peut espérer pouvoir choisir la valeur de ce paramètre pour satisfaire à cette dernière exigence.

6. Nous avons effectivement développé les calculs numériques dans le cas où $n = 3/2$, et construit ainsi une famille de solutions dépendant d'un paramètre. Signalons ce résultat remarquable : pour tous ces écoulements, l'écoulement en aval du choc est supersonique. Il serait intéressant de savoir s'il en est toujours ainsi pour toutes les valeurs de n acceptables.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1190.

HYDRAULIQUE. — *Recherches expérimentales sur les intumescences dans les canaux de section quelconque. Application de la méthode graphique* S(Q) *pour le calcul de la propagation des intumescences*. Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Pierre Duffour**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente, nous avons exposé une méthode graphique permettant la détermination de la surélévation du plan d'eau due au passage d'une intumescence dans un canal de section quelconque. Les expériences correspondantes réalisées dans divers canaux (modèles réduits de canaux d'usines) des Laboratoires d'Hydraulique de Toulouse sont résumées dans la présente Note.

Nous avons ainsi utilisé pour ces essais :

1° Un canal à section trapézoïdale à l'échelle 3/100e le canal d'amenée de l'usine de Palaminy. Ce canal à l'échelle grandeur réelle a une longueur de 5 702 m, une pente de 15 cm/km. Sa section est définie comme suit : Largeur du radier 5,50 m et pente des berges 2/3. A l'aval, au bout d'une galerie en charge, une vanne à glissière permet l'ouverture ou la fermeture

rapide du débit. A l'amont du modèle représentant, 2 960 m du canal, l'alimentation est assurée par un bassin à large déversoir assurant un niveau pratiquement constant quel que soit le débit.

2° Une galerie à section circulaire représentant à l'échelle 1/27,25 la galerie de fuite à l'usine de l'Hermitage d'Asson; les caractéristiques de cette installation sont les suivantes :

Largeur totale : 2 500 m et de pente : 0,7 ‰;

Section : 23,25 m².

A l'aval, la restitution se fait par un canal de fuite qui assure la récupération de l'énergie cinétique de l'eau à la sortie de la galerie.

Les diverses expériences suivantes ont été réalisées :

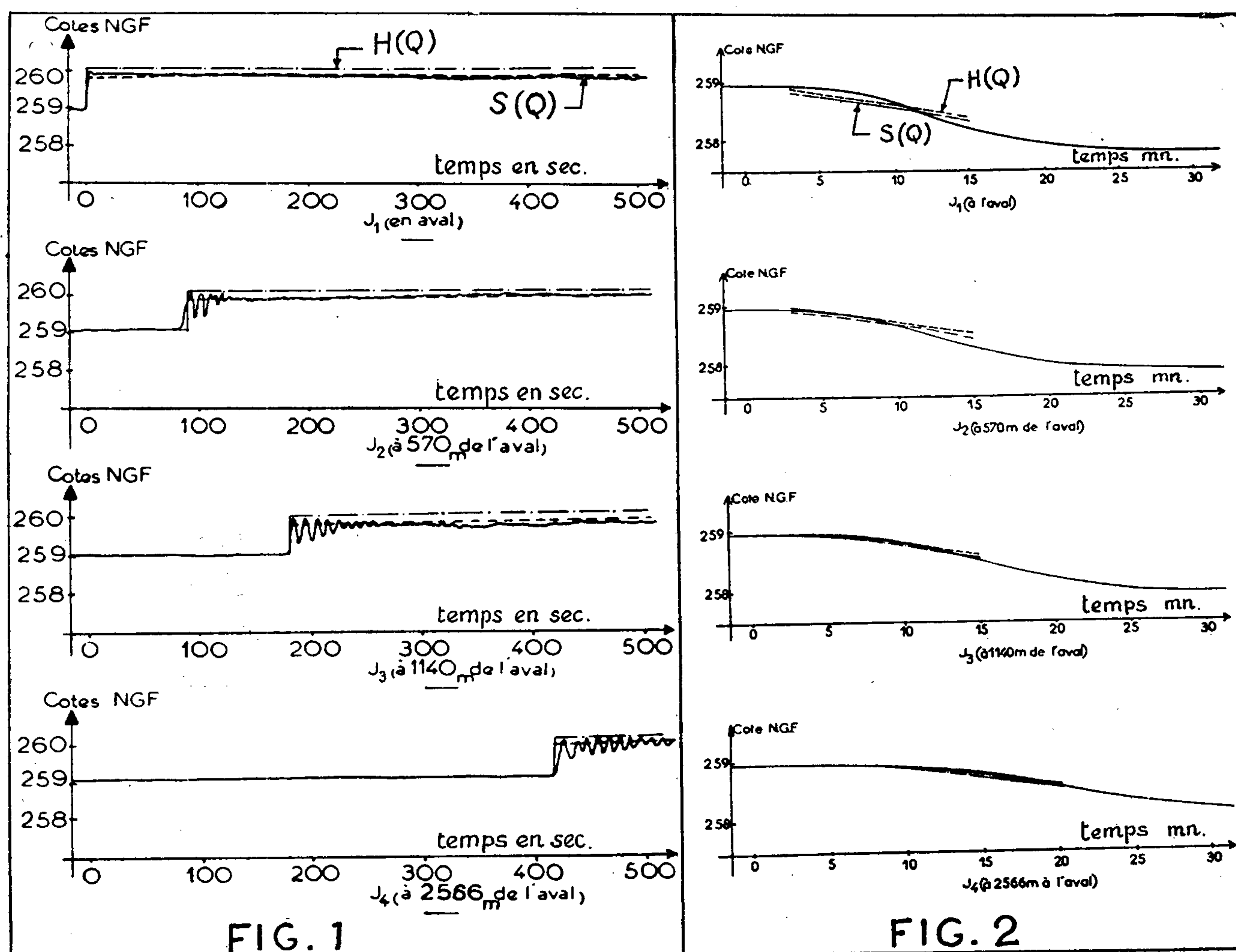
a. Fermeture brusque du distributeur des turbines à l'aval du canal d'amenée de l'usine de Palaminy. — Le canal d'amenée de la chute de Palaminy est entièrement revêtu de béton brut de coffrage métallique; la perte de charge est caractérisée par la valeur du coefficient de Strickler $K = 57$. Sa longueur est de 5 702 m avec une pente uniforme de 15 cm/km, côté amont du radier 252,65, côté aval 251,78. Le débit équipé est de 130 m³/s. Le canal est alimenté à l'amont par une prise d'eau sur la Garonne; il se raccorde à l'aval à un bassin de mise en charge accolé à l'usine. Nous avons étudié le cas de propagation d'une intumescence provoquée par l'arrêt brusque du débit total de 130 m³/s. Les conditions initiales correspondent à une ligne d'eau d'un régime graduellement varié dont les côtés extrêmes sont : côté amont : 259,40 et côté aval : 259,21.

La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal, par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode de H (E) et S (Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour quatre points situés respectivement à 0-570-1140 et 2 566 m de l'aval du canal. La comparaison montre la bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales, si l'on tient compte du fait que les point employés ne fournissent que la valeur moyenne du front d'intumescence (*fig.* 1).

b. Prise de charge linéaire du débit des turbines à l'aval du canal d'amenée de l'usine de Palaminy de 30 *à* 130 m³/s *en* 120 m. — Le plan d'eau est à son niveau moyen, à la cote 259.

La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode de H(Q) et S(Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour les quatre points définis précédemment. La comparaison montre la bonne concordance entre valeurs théoriques et expérimentales (*fig.* 2).

c. Injection brusque d'un débit se superposant à un plan d'eau avec écoulement initial à l'aval de la galerie de fuite de l'usine de l'Hermitage d'Asson. — Pour des raisons de visualisation, le modèle a été réalisé en tuyaux à section circulaire, en polyvinyl. Le débit équipé est de 56 m³/s sur l'ouvrage. Le radier aval est à la cote 255,70; le coefficient de Strickler pour la galerie réelle est K = 75.



La construction graphique a été réalisée en tenant compte de la perte de charge et de la pente du fond du canal, par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique. Les résultats théoriques déduits de la construction graphique [méthode S (Q)] et les résultats obtenus par enregistrement sur le modèle ont été comparés pour cinq points situés respectivement à 503 m, 1001, 1500, 1997 m de l'aval. La comparaison montre une assez bonne concordance entre valeurs théoriques et expérimentales.

Les études poursuivies ont permis de proposer une méthode graphique fournissant un degré de précision convenable, compte tenu du fait que sa mise en œuvre ne comprend pas de difficultés plus grandes que la méthode de Bergeron.

Les expériences ont confirmé la concordance des résultats obtenus et justifient l'emploi de la méthode; en particulier, une bonne approxi-

mation est fournie par la méthode des caractéristiques rectilignes à pente unique.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

RHÉOLOGIE. — *Sur l'interprétation physique de l'effet Weissenberg.* Note de MM. **Paul Anglès d'Auriac** et **Henri Gérodolle**, présentée par M. Henri Villat.

L'effet Weissenberg, dont on trouve la description notamment dans (1), a suscité deux sortes d'explications. L'une met en jeu une viscosité liquide non newtonienne, l'autre un phénomène de grande élasticité solide.

A l'appui de cette dernière on a déjà remarqué que l'effet Weissenberg pouvait s'obtenir par dissolution d'un solide à grande élasticité comme le caoutchouc dans du toluène, liquide peu visqueux et newtonien [*cf.* (1)].

Nous avons effectué une série d'expériences qualitatives montrant que l'effet obtenu par une dissolution pouvait être obtenu, dans certaines conditions, par une simple suspension.

Nous avons opéré constamment sur des liquides newtoniens ne présentant pas en eux-mêmes l'effet Weissenberg. La poudre en suspension était une poudre plus ou moins fine, de caoutchouc plus ou moins élastique.

Les conclusions qualitatives de cette série d'essais sont les suivantes :

Plus la viscosité du liquide est faible plus doit être fine la poudre suspendue (à concentration égale), pour que le phénomène de Weissenberg apparaisse.

Par ailleurs, l'effet Weissenberg croît avec la concentration de la poudre et croît aussi avec l'élasticité du matériau constituant la poudre.

Avec une poudre très grossière (grains de 1 à 2/10e de millimètre) fabriquée à partir d'un caoutchouc très élastique (chambre à air), et une concentration de l'ordre de 20 % de caoutchouc, on obtient déjà un effet Weissenberg très prononcé, à condition d'employer des liquides assez visqueux, tels que miel liquide du commerce et huile de graissage (Antar S_2).

Ces deux liquides, pris isolément, n'ont pas fait apparaître la moindre trace d'effet Weissenberg.

Il résulte de cela que la théorie d'Einstein sur la viscosité des solutions (théorie d'après laquelle on considère une dissolution comme une suspension de grains très petits, ayant conservé leurs propriétés solides, dans un liquide ayant conservé sa viscosité propre) semble suffisante pour expliquer l'effet Weissenberg.

Bien que qualitatives, les expériences relatées ci-dessus sont suffi-

santes pour justifier l'intérêt d'une étude quantitative prenant comme point de départ l'hypothèse d'Einstein, généralisée en prenant en compte la grande déformation des grains en suspension.

(1) REINER, *Rhéologie théorique*, Dunod, Paris, 1955, p. 158-168.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'identification de quelques raies coronales.* Note de Mme **CHARLOTTE PECKER**, présentée par M. André Danjon.

La région particulièrement active existant dans la couronne lors de l'éclipse de Khartoum de 1952 a permis à Aly de trouver sur les spectres de l'expédition égyptienne dirigée par Bernard Lyot, un très grand nombre de raies coronales faibles. Parmi ces raies, certaines avaient déjà été observées une fois lors de précédentes éclipses, ainsi λ 4412 (Dunham), λ 3534 (Grotrian), λ 3997 (Allen), etc. et attendaient confirmation avant d'être classées définitivement comme raies coronales, d'autres étaient complètement nouvelles (25 raies jamais observées dont seulement 11 mesurables). Devant cette abondance de nouvelles raies coronales se posait le problème de leur identification. Edlen (1) en 1942, avait déjà identifié les 19 raies coronales les plus fortes, les attribuant aux ions Fe, Ni, Ca et A fortement ionisés. Pour cette identification, Edlen avait calculé de nombreuses séquences isoélectroniques partant d'éléments peu ionisés et extrapolant jusqu'à des éléments ionisés 15 fois. Ces extrapolations étaient parfois sujettes à controverse, ainsi dans la séquence isoélectronique du C I l'extrapolation conduisant au Ca XV était rendue difficile par suite de l'interaction de certains niveaux de la configuration $2s^2\,2p^2$. Les calculs théoriques les plus précis pour cette transition ${}^3P_0 - {}^3P_1$ et la transition associée ${}^3P_2 - {}^3P_1$ conduisent aux longueurs d'onde λ 5650 et λ 5456 alors que les raies coronales qui leur sont probablement dues sont de longueurs d'onde λ 5694 et 5446. Ceci montre l'ampleur des difficultés rencontrées lors de certaines identifications. Le but de cette Note est double : donner d'abord une preuve « expérimentale » supplémentaire en faveur de l'attribution de la raie coronale jaune λ 5694 au Ca XV, ensuite essayer d'identifier quelques raies coronales en calculant certains termes de séquences isoélectroniques qui, apparemment, n'avaient pas été calculés par Edlen.

1. Dans une condensation coronale existant sur les spectres pris lors de l'éclipse de Khartoum (2), nous avons pu mesurer les largeurs équivalentes des deux raies λ 5694 et λ 5446. En négligeant toute absorption due aux raies de Fraunhofer à l'intérieur de λ 5446, nous avons trouvé que le rapport de ces largeurs équivalentes est égal à 2. Ceci est loin de la valeur 6 trouvée par

Waldmeier et très près des valeurs trouvées par C. Pecker, Billings et Roberts sur des spectres pris au coronographe de Climax. Cette valeur est également compatible avec celle calculée théoriquement par Shklovsky pour les deux transitions du Ca XV. Il semble que ce soit une preuve supplémentaire en faveur de cette identification.

2. Comme une précédente Note l'a montré (²), il existait deux zones d'activité fort différentes au bord ouest du Soleil lors de l'éclipse de Khartoum. L'une correspondait à la couronne « calme » et les raies de faible potentiel d'ionisation y étaient les plus intenses, l'autre correspondait à une « condensation coronale » particulièrement riche en raies dues à des ions de fort potentiel d'ionisation. La diversité de ces conditions d'excitation rendait possible la présence dans le spectre de raies dues à des éléments moins abondants que ceux déjà trouvés (Fe, Ni, Ca, A).

a. Notons d'abord qu'Edlen avait été étonné de ne pas trouver certaines raies dont les conditions de formation lui semblaient très favorables. Ainsi une raie due à K XI qui se trouvait dans la séquence isoélectronique de F I, entre deux raies observées, avait été prédite à λ 4260, elle se trouve vraisemblablement à λ 4256.4, où une nouvelle raie coronale d'intensité 2 a été découverte par Aly. De même dans la séquence isoélectronique de Al I, Edlen prévoyait deux raies dues à Mn XIII (λ 6539) et Co XV (λ 4349) elles se trouvent dans les nouvelles raies coronales observées à λ 6535 et λ 4351 vraisemblablement.

Nous avons alors recherché systématiquement au long des séquences isoélectroniques quels étaient les ions de potentiel d'ionisation χ compris entre 200 et 800 V qui pouvaient donner des raies coronales dans la zone des spectres de Lyot (λ 3300-6800 Å). Notre recherche était difficile et ne pouvait qu'être incomplète, de nombreux spectres d'éléments fortement ionisés n'ayant jamais été analysés, même théoriquement. D'autre part, l'absence d'un modèle de couronne rendait très difficile toute estimation de l'intensité de ces raies, indispensable pour une identification certaine (élimination des coïncidences numériques).

b. Dans la séquence isoélectronique de Mg I après une série de termes infrarouges et la raie 7059 due à Fe XV, on note la présence de la raie λ 5774 due à Co XVI et peut-être celle de la raie λ 4744 due à Ni XVII. Les autres termes des transitions sont tous en dehors du domaine visible.

Ion.	$\lambda_{\text{calculé}}$.	λ_{coronal}.
V X	4340	? trois raies voisines
Cr XI	3999	3998
Mn XII	3686	3685
Fe XIII	3389	3388 (Edlen)

c. Dans la séquence isoélectronique de Si I dont le niveau fondamental est un niveau $3s^2 - 3p^2$, Edlen avait calculé la transition $^1D_2 - {^3P_2}$ uniquement

pour Fe XIII; en utilisant des interpolations graphiques pour les différents termes intervenant dans le calcul des transitions, nous avons trouvé de nouvelles raies qui selon les calculs de Pasternack ([3]) ont une probabilité de transition très grande.

Les termes des transitions $^3P_2 - {}^3P_1$ et $^3P_1 - {}^3P_0$ ne sont dans le visible qu'à partir de Ni XV déjà trouvé. Mais en calculant la séquence $^3P_1 - {}^1D_2$, très probable selon Pasternack ([3]), nous trouvons

Ion.	$\lambda_{calculé}$.	$\lambda_{coronal}$.
V X	3532	3534 (groupe I, Dollfus)
Cr XI	3174	3170 (Deslandres)

Les autres termes sont dans l'ultraviolet lointain malheureusement non étudié.

d. Dans la séquence isoélectronique de S I de niveau fondamental $3s^2 - 3p^4$, un calcul des longueurs d'onde des termes les plus probables donne

Ion.	$\chi_{(volts)}$.	$P_2 - P_1$.	$D_2 - P_2$.	$D_2 - P_1$.	$\lambda_{coronal}$.
Cr IX	210	I. R.	$3300 + x$	$4462 + x$	4467
Mn X	235	10 000	2920	$4206 + x$	4221
Fe XI	261	7892	↓	3987	7892-3987
Co XII	300	6326	ultraviolet	3801	3801 ?
Ni XIII	350	5116	–	3642	5116-3642

Les raies relatives à Fe XI et Ni XIII avaient déjà été trouvées par Edlen. Les deux raies dues à Cr IX et Mn X ont une forte probabilité de transition [Pasternack ([3])], mais il semble que la coïncidence pour λ 3801 soit uniquement numérique, l'autre terme étant absent dans le spectre.

e. Enfin, notons dans la séquence isoélectronique de Cl I la présence vraisemblable d'une raie de Co XI ($\lambda_{calculé} = 5187$ Å, $\lambda_{coronal} = 5188,5$) située dans la séquence entre deux raies de Fe X et Ni XII déjà identifiées.

3. *Conclusion.* — Ce travail sommaire montre que beaucoup reste à faire pour identifier toutes les raies coronales. On a besoin à la fois de spectres de la couronne dans l'infrarouge et l'ultraviolet lointain, de la connaissance même théorique de spectres d'éléments fortement ionisés et enfin d'un modèle de couronne.

(1) B. Edlen, *Z. Astrophys.*, **22**, 1943, p. 30.
(2) C. Pecker, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1713.
(3) S. Pasternack, *Astroph. J.*, **92**, 1940, p. 129.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fondements géométriques de la théorie des spineurs de l'espace à trois dimensions.* Note de M. **Max Morand**, présentée par M. Georges Darmois.

On peut fonder la théorie des spineurs de l'espace à trois dimensions sur une définition nouvelle et plus complète des symétries planes, obtenue par l'adjonction au plan de symétrie d'un sens de rotation destiné à en faire un plan polarisé.

1. Convenons de considérer comme polarisé un plan sur lequel on a choisi un sens de rotation bien déterminé, et considérons comme distincts deux plans polarisés ayant le même support géométrique, mais affectés de sens de rotation opposés. La valeur α de l'angle dièdre formé par deux plans P et P′, ainsi polarisés, se trouve définie de manière unique (à $2k\pi$ près), car la rotation qui amène ces plans l'un sur l'autre, doit également amener en coïncidence leurs sens de rotation.

2. Soit θ l'angle de la rotation résultant du produit des symétries planes définies par les plans polarisés P et P′. Le fait que les plans P et P′ sont polarisés permet de lier d'une manière univoque θ à α par la relation $\theta = 2\alpha$. Les plans polarisés permettent ainsi de déterminer de manière unique (à $4k\pi$ près) l'angle de la rotation résultant du produit de deux symétries planes.

Par exemple, le produit des deux symétries planes, pour lesquelles P et P′ ont le même support géométrique, fournit, soit l'angle de rotation o (à $4k\pi$ près), si les sens de rotation des deux plans coïncident, soit l'angle de rotation 2π (à $4k\pi$ près), si les sens de rotation sont opposés. Le même point de l'espace apparaît ainsi comme lié à des transformations différentes [1], selon qu'il résulte de l'opération identité ou d'une rotation de 2π.

3. La polarisation du plan peut être définie par le choix arbitraire d'une demi-normale, accompagné d'une convention choisie arbitrairement à droite ou à gauche. Mais le plan et sa polarisation sont définis plus simplement, et d'une manière encore plus complète, en se donnant deux vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ ayant même origine, égaux et orthogonaux, et en déterminant *a priori*, par un procédé algébrique convenable, l'ordre dans lequel ces vecteurs sont disposés. Soit i un symbole algébrique dont le carré est égal à -1; nous pouvons distinguer algébriquement $\vec{X}_1$ de $\vec{X}_2$, en formant le vecteur de composantes complexes $\vec{X} = \vec{X}_1 + i\vec{X}_2$.

Notons immédiatement que, suivant les mêmes conventions, les vecteurs $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$ définissent le même support géométrique, mais le sens de rotation opposé; de sorte que les vecteurs complexes conjugués $\vec{X} = \vec{X}_1 + i\vec{X}_2$ et

$\vec{X}^{\star} = \vec{X}_1 - i\vec{X}_2$ définissent le même support géométrique, mais deux plans polarisés de manière opposée.

4. On sait que les composantes complexes x, y, z de $\vec{X}_\delta$, rapportées à un trièdre trirectangle, satisfont à la relation $x^2 + y^2 + z^2 = 0$, c'est-à-dire $z^2 = -(x^2 + y^2)$. En posant $x + iy = -2\eta^2$ et $x + iy = 2\xi^2$, on constate que la définition des vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ peut être obtenue de manière unique à partir des deux nombres complexes (ξ, η) constituant le spineur associé à une situation de $\vec{X}_1$, $\vec{X}_2$, dans l'ordre $\vec{X}_1$, $\vec{X}_2$. On peut, en effet, écrire

$$x = \xi^2 - \eta^2, \qquad y = i(\xi^2 + \eta^2), \qquad z = -2\xi\eta.$$

Par rapport à un trièdre de référence déterminé, un spineur définit donc un plan, polarisé de manière unique. Le changement de signe des deux composantes du spineur ne modifie pas la polarisation du plan, car ce changement correspond à une rotation de 2π pour l'ensemble des vecteurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$.

On sait encore qu'il existe nécessairement entre x, y, z et ξ, η les relations

$$(1) \qquad \begin{cases} z\xi + (x - iy)\eta = 0, \\ (x + iy)\xi - z\eta = 0. \end{cases}$$

qu'on peut écrire sous forme matricielle

$$\begin{Vmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} \xi \\ \eta \end{Vmatrix} = 0.$$

L'opérateur

$$X = \begin{Vmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{Vmatrix}$$

fournit une autre manière algébrique de représenter le même plan polarisé. En effet, le plan ayant le même support géométrique, mais polarisé de manière opposée, se trouve défini par l'opérateur

$$X^c = \begin{Vmatrix} z^\star & x^\star - iy^\star \\ x^\star + iy^\star & -z^\star \end{Vmatrix}$$

et il est manifeste que X^c est distinct de X (et de $X^\star$).

On peut déterminer sans peine le spineur (ξ^c, η^c); il est associé au plan polarisé défini par $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$, c'est-à-dire par X^c, comme (ξ, η) est associé au plan polarisé (en sens inverse) défini par $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$, c'est-à-dire par X. Le spineur (ξ^c, η^c) doit donc obéir aux relations

$$(2) \qquad \begin{cases} z^\star\xi^c + (x^\star - iy^\star)\eta^c = 0, \\ (x^\star + iy^\star)\xi^\star - z^\star\eta^c = 0. \end{cases}$$

Les relations complexes conjuguées de (1) donnent

$$(3)\qquad \begin{cases} z^{*}\xi^{*}+(x^{*}+iy^{*})\eta^{*}=0, \\ (x^{*}-iy^{*})\xi^{*}-z^{*}\eta^{*}=0. \end{cases}$$

On doit finalement avoir $\xi^{c}=-m\eta^{c}$, $\eta^{c}=m\xi^{*}$.

Mais (ξ^{c}, η^{c}) définit $\vec{X}_1$ et $-\vec{X}_2$, de même que (ξ, η) définit $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$:

$$x^{*}=\overset{2}{\xi^{c}}-\overset{2}{\eta^{c}},\qquad y^{*}=i\left(\overset{2}{\xi^{c}}+\overset{2}{\eta^{c}}\right),\qquad z^{*}=-2\xi^{c}\eta^{c},$$

c'est-à-dire

$$x^{*}=m^{2}(\eta^{2*}-\xi^{2*}),\qquad y^{*}=im^{2}(\xi^{2*}+\eta^{2*}),\qquad z^{*}=2m^{2}\xi^{*}\eta^{*}.$$

Or

$$x^{*}=\xi^{2*}-\eta^{2*},\qquad y^{*}=-i(\xi^{2*}+\eta^{2*}),\qquad z^{*}=-2\xi^{*}\eta^{*}.$$

Par conséquent $m^{2}=-1$, $m=\pm i$. En choisissant arbitrairement le signe $+$, on obtient

$$\xi^{c}=-i\eta^{*},\qquad \eta^{c}=i\xi^{*}.$$

On passe ainsi d'un plan polarisé au plan polarisé de manière opposée par la transformation

$$\begin{Vmatrix} \xi^{c} \\ \eta^{c} \end{Vmatrix}=\begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix}\cdot\begin{Vmatrix} \xi^{*} \\ \eta^{*} \end{Vmatrix}.$$

Les physiciens ont donné à cette transformation le nom de « conjugaison de charge », car le même phénomène magnétique peut être produit par les rotations, en sens opposés, de particules électrisées de signes respectivement opposés.

(1) F. PERRIN, Cours du Collège de France (1947-1948) et Conférence internationale sur les particules élémentaires, Bombay, 1950.

RELATIVITÉ. — *Remarques concernant une Note sur la généralisation du problème de Schwarzschild.* Note (*) de M. **THÉOPHILE T. VESCAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

La forme exacte du ds^{2} mentionné dans la Note, insérée dans les *Comptes rendus* du 4 décembre 1957, t. 245, p. 2014, *est* comme dans nos travaux antérieurs

$$ds^{2}=c^{2}\left(1-\frac{2W}{c^{2}}\right)dt^{2}-\frac{dr^{2}}{1-\frac{2W}{c^{2}}}-r^{2}d\theta^{2}-r^{2}\sin^{2}\theta\,d\varphi^{2};$$

$W=W(r)$ étant l'énergie potentielle de l'unité de masse. On trouve, par exemple, cette formule correcte, utilisée effectivement dans les calculs, dans

l'article : *Recherches sur la nature probable de certaines forces atomiques et nucléaires* (1).

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) *Revue de Physique*, Bucarest, 2, 1957, n° 2, p. 175-181.

RELATIVITÉ. — *Sur une autre forme des équations du champ dans une théorie unitaire du type Einstein-Schrödinger.* Note de Mme **Liane Bouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

Généralisation du mode d'obtention des équations du champ par l'introduction d'une fonction d'action adaptée.

On sait que les équations de la théorie d'Einstein-Schrödinger se déduisent d'un principe variationnel appliqué à la densité scalaire $\mathcal{H} = \mathcal{G}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}$, $R_{\mu\nu}$ étant le tenseur de Ricci formé à partir d'une connexion affine quelconque $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$. Toutefois on est amené à effectuer le changement de connexion affine

$$(1) \qquad L^{\rho}_{\mu\nu} = \Gamma^{\rho}_{\mu\nu} + \frac{2}{3}\delta^{\rho}_{\mu}\Gamma_{\nu} \qquad \text{avec} \quad \Gamma_{\nu} = \Gamma^{\rho}_{\underset{\vee}{\nu\rho}}, \qquad L_{\nu} = L^{\rho}_{\underset{\vee}{\nu\rho}} = 0,$$

pour exprimer de façon plus simple les équations obtenues par les variations indépendantes $\delta\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ et $\delta g^{\mu\nu}$. Les équations de la théorie font alors intervenir d'une part une connexion affine $L^{\rho}_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion nul, d'autre part un quadrivecteur indépendant Γ_{μ}.

Nous nous proposons d'utiliser la méthode des variations en introduisant *a priori* une connexion affine particulière $L^{\rho}_{\mu\nu}$, à vecteur de torsion nul, et le quadrivecteur Γ_{μ} satisfaisant *éventuellement* la relation $|\vec{\Gamma}|^2 = -\alpha^2$.

Nous considérons la fonction d'action

$$\mathcal{L}_0 = \mathcal{G}^{\mu\nu} W_{\mu\nu} + 2\sigma^{\mu} L_{\mu} + \mathcal{G}^{\mu\nu}\Theta_{\mu\nu} + \lambda(\mathcal{G}^{\mu\nu}\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + \alpha^2\sqrt{-g}),$$

où $W_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci relatif à la connexion affine $L^{\rho}_{\mu\nu}$, $\Theta_{\mu\nu}$ est un tenseur fonction des seules composantes Γ_{μ} et de leurs dérivées, σ^{μ} et λ les multiplicateurs de Lagrange introduits respectivement par les conditions. $L_{\mu} = 0$ et $|\vec{\Gamma}|^2 = -\alpha^2$.

Nous utilisons alors dans le cas général le principe variationnel

$$\delta \int \mathcal{L}_0 \, d\tau = 0$$

avec les conditions habituelles, c'est-à-dire en supposant que les $L^{\rho}_{\mu\nu}$, Γ_{μ} et $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ sont des variables indépendantes et que leurs variations $\delta L^{\rho}_{\mu\nu}$, $\delta\Gamma_{\mu}$ et $\delta\mathcal{G}^{\mu\nu}$ s'annulent à la limite du domaine d'intégration.

Les équations de la théorie sont alors :

(I) $$G_{\rho}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial L_{\mu\nu}^{\rho}} - \partial\sigma \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial(\partial\sigma L_{\mu\nu}^{\rho})} = 0,$$

(II) $$\pi^{\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \Gamma_{\mu}} - \partial\sigma \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial(\partial\sigma \Gamma_{\mu})} = 0,$$

(III) $$J_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial g^{\mu\nu}} = 0.$$

Pour le groupe d'équations (I), il vient

(I.1) $$G_{\rho}^{\mu\nu} = -\partial_{\rho}\mathcal{G}^{\mu\nu} + \mathcal{G}^{\mu\nu}L_{\rho\lambda}^{\lambda} - \mathcal{G}^{\mu\alpha}L_{\rho\alpha}^{\nu} - \mathcal{G}^{\alpha\nu}L_{\alpha\rho}^{\mu} + \delta_{\rho}^{\nu}(\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} + \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu}) + \sigma^{\mu}\delta_{\rho}^{\nu} - \sigma^{\nu}\delta_{\rho}^{\mu} = 0.$$

Après contraction en ρ et μ, puis en ρ et ν, on obtient

(I.2) $$\sigma^{\nu} = \frac{2}{3}\mathcal{F}^{\nu}, \qquad \sigma^{\mu} = -\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} - \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu} \qquad \text{où} \quad \mathcal{F}^{\nu} = \partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\overset{\nu\alpha}{\vee}}.$$

D'où en remplaçant σ^{μ} et σ^{ν} par leurs expressions dans (I.1) :

(I.3) $$\boxed{\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta_{\rho}^{\mu}\mathcal{F}^{\nu}.}$$

Ce résultat a déjà été obtenu ([1]) en partant de certaines connexions affines particulières à vecteur de torsion nul. Nous voyons ici que le résultat est indépendant de l'expression de $L_{\mu\nu}^{\rho}$ en fonction d'une connexion plus générale $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ et notamment de la définition (1).

Le groupe d'équations (I.3) peut encore s'écrire

(I.4) $$g^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta_{\rho}^{\mu}f^{\nu} + \frac{1}{3}g^{\mu\nu}g_{\rho\sigma}f^{\sigma} \qquad \text{ou} \quad f^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{-g}}\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\overset{\nu\alpha}{\vee}}.$$

De la contraction du groupe d'équations (I.3), ou de (I.2) nous tirons :

(I.5) $$\partial_{\alpha}\mathcal{G}^{\mu\alpha} + \mathcal{G}^{\alpha\beta}L_{\alpha\beta}^{\mu} = -\frac{2}{3}\mathcal{F}^{\mu}.$$

Pour le groupe d'équations (II) où l'on pose par exemple

$$\Theta_{\mu\nu} = p\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + q(\partial_{\mu}\Gamma_{\nu} - \partial_{\nu}\Gamma_{\mu}),$$

il vient

(II.1) $$\pi^{\mu} = 2(p+\lambda)g^{\underline{\mu\alpha}}\Gamma_{\alpha} + 2q\mathcal{F}^{\mu} = 0.$$

Enfin pour le groupe d'équations (III), il vient

(III.1) $$J_{\mu\nu} = W_{\mu\nu} + \Theta_{\mu\nu} + \lambda\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + \frac{1}{2}\lambda\alpha^2 g_{\mu\nu} = 0.$$

Ceci conserve les principes essentiels de la théorie d'Einstein-Schrödinger (cas unitaire extérieur). Toutefois pour élargir éventuellement ce cadre, par

exemple comme D. Sciama et W. Bonnor, en introduisant un apport phénoménologique $\mathcal{L}_1$, nous considérons la fonction d'action

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 \qquad \text{avec} \quad \sqrt{-g}\, T_{\mu\nu} = -\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}}.$$

Les deux premiers groupes d'équations ne sont pas modifiés, seul le troisième change et devient

$$\text{(III.2)} \qquad W_{\mu\nu} + \Theta_{\mu\nu} + \lambda \Gamma_\mu \Gamma_\nu = T_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} T.$$

Remarque. — Pour retrouver la théorie d'Einstein-Schrödinger il suffit de poser dans l'équation (II.1)

$$p = \lambda = 0, \qquad q = -\frac{2}{3}.$$

Nous obtenons alors à partir de (II.1) la condition bien connue $\mathcal{F}^\mu = 0$.

Par contre si $p = q = \lambda = 0$, aucune condition n'est imposée à $\mathcal{F}^\mu$ qui demeure complètement arbitraire (¹).

(¹) *Cf.* M. A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein et quelques-uns de ses développements*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, Note II, p. 129.

RELATIVITÉ. — *Sur le tenseur d'impulsion-énergie dans le schéma fluide parfait en théorie de Jordan-Thiry* (¹). Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous voulons définir le schéma fluide parfait de la théorie de Jordan-Thiry susceptible de généraliser formellement le schéma fluide parfait de la Relativité générale. Pour cela, nous introduirons dans le tenseur d'impulsion-énergie, outre le terme $r v_\alpha v_\beta$, un terme de pression.

1. Les notations sont celles employées par F. Hennequin (²). Nous rapportons la variété différentiable V_5 à cinq dimensions à un système de coordonnées locales privilégié qui est dit adapté à l'isométrie à un paramètre $\vec{\xi}$, c'est-à-dire qui est tel que

$$\xi^0 = 1, \qquad \xi^i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4), \qquad \partial_0 \gamma_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4),$$

$d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}(x^\lambda)\, dx^\alpha dx^\beta$ étant la métrique hyperbolique normale définie sur V_5

$$x^4 = ct, \qquad \xi^2 = -\gamma_{00} > 0, \qquad \beta\, \varphi_i \gamma_{00} = \gamma_{0i}.$$

Nous choisissons comme tenseur d'impulsion énergie :

$$\Theta_{\alpha\beta} = r\, v_\alpha v_\beta - l\, \gamma_{\alpha\beta},$$

r et l sont des fonctions scalaires positives.

Le vecteur $\vec{v}$ de composantes v^α est tel que $v^\alpha v_\alpha = \pm 1 = \varepsilon$. On montre par une méthode analogue à celle employée par A. Lichnerowicz ([3]), que r, π et les v_α sont indépendants de la variable x^0. Les trajectoires dans V_5 de $\vec{v}$ sont appelées lignes de courant pentadimensionnelles.

Les équations de champ s'écrivent dans le cas unitaire intérieur :

$$(a) \qquad S_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta},$$

$S_{\alpha\beta}$ étant le tenseur conservatif d'Einstein dans V_5.

Nous allons déterminer r et l de façon à retrouver en première approximation la théorie provisoire de l'Électromagnétisme.

2. Traduction dans V_4 des équations de champ du cas unitaire intérieur :

V_4 sera munie de la métrique $d\overset{*}{s}{}^2 = \overset{*}{g}_{ig}\, dx^i\, dx^j$:

$$\overset{*}{g}_{ij} = \xi g_{ij}, \qquad g_{ij} = \gamma_{ij} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\gamma_{00}}, \qquad ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j.$$

On sait qu'en chaque point x de V_5, on peut définir un repère orthonormé. En effet $d\sigma^2$ peut se mettre sous la forme

$$d\sigma^2 = -(\omega^{\underline{0}})^2 - (\omega^{\underline{1}})^2 - (\omega^{\underline{2}})^2 - (\omega^{\underline{3}})^2 + (\omega^{\underline{4}})^2,$$
$$\omega^{\underline{0}} = \xi(dx^0 + \beta\varphi_i\, dx^i), \qquad \omega^{\underline{i}} = A^{\underline{i}}_j\, dx^j, \qquad dx^i = A^i_{\underline{j}}\, \omega^{\underline{j}}.$$

Les $\omega^{\underline{\alpha}}$ sont des formes locales de Pfaff par rapport aux dx^α et les $\omega^{\underline{i}}$ son indépendantes de dx^0.

Le passage des repères naturels aux repères orthonormés s'effectuent dans V_4 :

a. à l'aide des matrices $(A^{\underline{i}}_j)$ et $(A^i_{\underline{j}})$, si V_4 est munie de la métrique ds^2;

b. à l'aide de la matrice $(\sqrt{\xi}\, A^{\underline{i}}_j)$ et de son inverse, si V_4 est munie de la métrique $d\overset{*}{s}{}^2$:

$$\gamma_{\underline{0}\underline{i}} = 0, \qquad \overset{*}{g}_{\underline{i}\underline{j}} = g_{\underline{i}\underline{j}} = \gamma_{\underline{i}\underline{j}}, \qquad v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{d\lambda}, \qquad d\lambda^2 = \varepsilon\, d\sigma^2;$$
$$\overset{*}{u}{}^i = \frac{dx}{d\overset{*}{s}}, \qquad v_i = \sqrt{\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2}\, \overset{*}{u}_{\underline{i}}, \qquad \varepsilon + (v_{\underline{0}})^2 > 0, \qquad v_0 = \xi v_{\underline{0}},$$

L'équation de champ obtenue pour $\alpha = 0$, $\beta = 0$ fournit une équation que doit vérifier ξ. Elle n'est pas intéressante pour ce travail. Écrivons les 14 autres équations de champ à l'aide des termes de V_4 munie de la métrique $d\overset{*}{s}{}^2$:

$\overset{*}{\nabla}$, opérateur de dérivation covariante; $\overset{*}{F}_{ij} = \partial_i\varphi_j - \partial_j\varphi_i$; $\overset{*}{H}_{ij} = \xi^3 \overset{*}{F}_{ij}$;

$$\overset{*}{\mathfrak{T}}_{ij} = \frac{1}{4\pi c^2}\left[\frac{1}{4}\overset{*}{g}_{ij}\overset{*}{H}_{kl}\overset{*}{F}{}^{kl} - \frac{1}{2}(\overset{*}{H}{}_i^{*k}\overset{*}{F}_{jk} + \overset{*}{H}_{jk}\overset{*}{F}{}_i^{*k})\right].$$

En utilisant les méthodes de calcul de F. Hennequin ([2]) pour le calcul des

premiers membres, les équations de champ s'écrivent

$$\widehat{S}^{\star}_{\underline{i}\underline{j}} + 3 g^{\star}_{\underline{i}\underline{j}} \overset{\star}{g}^{\underline{p}\underline{q}} \partial_{\underline{p}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right) \partial_{\underline{q}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right) - 6\, \partial_{\underline{i}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right) \partial_{\underline{j}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right) - \beta^2 . 2\pi c^2 \mathfrak{T}^{\star}_{ij}$$

$$= \frac{r}{\xi}[\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2] u^{\star}_{\underline{i}} u^{\star}_{\underline{j}} - \frac{l}{\xi} g^{\star}_{\underline{i}\underline{j}},$$

$$\beta \overset{\star}{\nabla}_{\underline{j}} \overset{\star}{H}{}^{\underline{j}}{}_{\underline{i}} = 2r\sqrt{\xi}\, v_{\underline{0}} \sqrt{\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2}\, u^{\star}_{\underline{i}} \qquad (v_0 = v_{\underline{0}}\xi).$$

En comparant ces équations avec celles de la Relativité générale

$$\widehat{S}^{\star}_{\underline{i}\underline{j}} = \chi_0\left[\left(\rho + \frac{p}{c^2}\right) u^{\star}_{\underline{i}} u^{\star}_{\underline{j}} - \frac{p}{c^2} g^{\star}_{\underline{i}\underline{j}} + \mathfrak{T}^{\star}_{\underline{i}\underline{j}}\right], \qquad \overset{\star}{\nabla}_j \overset{\star}{H}{}^{\underline{j}}{}_{\underline{i}} = -4\pi\mu u^{\star}_{\underline{i}},$$

on obtient

(1) $$\chi_0 = \beta^2 . 2\pi c^2,$$

(2) $$-4\pi\mu\beta = 2 r v_{\underline{0}} \sqrt{\xi}\sqrt{\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2},$$

(3) $$\chi_0[\rho + p \mid c^2]\xi = r[\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2],$$

(4) $$l = \xi\left[\chi_0 \frac{p}{c^2} - 3 g^{\underline{p}\underline{q}} \partial_{\underline{p}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right) \partial_{\underline{q}}\left(\frac{1}{\sqrt{\xi}}\right)\right];$$

χ_0, facteur de gravitation; ρ, densité de matière; μ, densité de charge; p, pression.

Les équations (1) et (4) déterminent respectivement β et l. Déterminons v_0 et r à l'aide des équations (2) et (3). Pour simplifier l'écriture faisons intervenir l'expression A :

$$A = \frac{\mu}{\beta c^2(\rho + p \mid c^2)},$$

(2′) $$v_0 = \frac{-A\xi}{\sqrt{\varepsilon(\xi^3 - A^2)}},$$

(3′) $$r = \chi_0 \varepsilon\left(\rho + \frac{p}{c^2}\right)\left(1 - \frac{A^2}{\xi^3}\right)\xi.$$

La condition $\varepsilon(\xi^3 - A^2) > 0$ est la traduction de la condition $\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2 > 0$.

Le schéma fluide parfait en théorie de Jordan-Thiry est donc déterminé par les équations (a), (1), (4), (2′) et (3′) avec la condition $\varepsilon(\xi^3 - A^2) > 0$.

Si $\varepsilon = +1$ (resp. $\varepsilon = -1$), on obtient les lignes de courant telles que $d\sigma^2 > 0$ (resp. $d\sigma^2 < 0$).

(1) Y. Thiry, *Thèse*.

(2) F. Hennequin, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, p. 86.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'invariance de renversement de masse et la forme des interactions.* Note de MM. **Takehiko Takabayasi** et **Varadarata Venkata Raman**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'hypothèse de l'invariance par rapport au renversement de masse — définie convenablement —, avec celle de l'invariance par renversement du temps, conduit uniquement à toutes les interactions connues entre les « particules anciennes », celles qui conservent la parité ainsi que celles qui ne le conservent pas.

Les interactions entre les particules élémentaires sont soit du type scalaire soit du type vectoriel. Dans quelques-unes, la parité et la conjugaison de charge sont conservées et dans d'autres elles ne le sont pas. Nous voulons démontrer qu'on peut déduire d'un principe universel toutes les formes de couplages qui sont apparemment différentes.

Pour limiter les formes possibles d'interactions on a les principes généraux suivants :

(I) hermiticité (condition de la Mécanique quantique);

(II) l'invariance relativiste (c'est-à-dire l'invariance par rapport aux transformations *propres* de Lorentz);

(III) l'invariance de jauge (la conservation de charge).

En plus on faisait généralement deux autres hypothèses :

(IV) l'invariance par réflexion d'espace;

(V) l'invariance par conjugaison de charge.

Or, on sait maintenant que ceux-ci ne sont pas des principes universels. Nous proposons de les remplacer par les principes suivants :

(IV′) l'invariance par renversement du temps (autrement dit, l'invariance-CP),

(V′) l'invariance par rapport aux transformations de renversement de masse, *définies convenablement* (*voir* ci-dessous).

Nous verrons que les postulats (IV′) et (V′) sont d'une portée plus grande que (IV) et (V).

Comme on le sait, le lagrangien d'un champ libre de Dirac est invariant par [1]

$$m \to -m, \qquad \psi \to \gamma_5 \psi \qquad (\bar{\psi} \to -\bar{\psi}\gamma_5). \tag{1}$$

Ainsi (1) définit la transformation de renversement de masse pour un champ de Fermi [2]. Nous postulons que *la transformation* (1) *doit s'appliquer simultanément aux multiplets d'iso-spin*, de sorte que la fonction d'onde du nucléon transforme par

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_n \\ \psi_p \end{pmatrix} \to \gamma_5 \Psi. \tag{2}$$

Les leptons ne forment pas d'iso-multiplets, donc la transformation (1) doit être appliquée séparément à chacun des champs de leptons.

Pour un champ de Bose on a deux alternatives de la transformation de renversement de masse, à savoir

(3) $$m \to -m, \qquad \Phi \to \Phi$$

ou

(4) $$m \to -m, \qquad \Phi \to -\Phi.$$

Pour le champ électromagnétique on prend (3) :

(5) $$A_\mu = \text{invariant},$$

tandis qu'on suppose que le méson π transforme par (4); c'est-à-dire que

(6) $$m \to -m, \qquad \varphi \to -\varphi \quad (\varphi \equiv \varphi_1 + i\varphi_2), \qquad \varphi_3 \to -\varphi_3.$$

Les isotriplets φ_i doivent encore se transformer simultanément.

Nous examinons maintenant les conséquences de nos postulats (I), (II), (III), (IV′) et (V′) que nous imposons sur toutes les interactions.

1° Pour l'interaction électromagnétique (pour un champ de Fermi) les principes (I) et (II) admettent les types de couplage suivants :

(7) couplage vectoriel : $$i(e\bar{\psi}\gamma_\mu\psi + e'\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_5\psi)A_\mu,$$

(8) couplage tensoriel : $$(i\mu\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\psi + \mu'\bar{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_5\psi)F_{\mu\nu}.$$

Chaque terme de (7) est invariant par renversement de masse, mais le second terme se rejette en raison de la condition (III). D'autre part le couplage de Pauli (8) est exclu par (V′). Nous retrouvons ainsi le couplage bien connu comme la seule possibilité.

2° Pour l'interaction de méson-nucléon on peut supposer [3]

(9) couplage scalaire : $$(g_1\bar{\Psi}\tau_i\Psi + ig\bar{\Psi}\gamma_5\tau_i\Psi)\varphi_i,$$

(10) couplage vectoriel : $$i(f_1\bar{\Psi}\gamma_\mu\tau_i\Psi + f\bar{\Psi}\gamma_\mu\gamma_5\tau_i\Psi)\partial_\mu\varphi_i.$$

Tous les deux termes de (9) sont invariants dans notre renversement de masse, (2) et (6). Cependant, ils ont différentes propriétés pour le renversement du temps, donc ils ne peuvent pas coexister. Par un choix convenable de la parité intrinsèque de renversement du temps, le second terme de (9) est choisi. D'autre part, les couplages (10) sont exclus par (V′).

3° L'interaction de Fermi est donnée en général par

(11) $$L_F = \sum_X C_X(\bar{\psi}_a O_X \psi_b)(\bar{\psi}_c O_X \psi_d) + \sum_X C'_X(\bar{\psi}_a O_X \psi_b)(\bar{\psi}_c O_X \gamma_5 \psi_d) + \text{h. c.}$$

Nous considérons d'abord le cas où (a, b) sont des iso-doublets de baryons, et c et d sont des leptons, comme dans le cas de désintégration-β. L'invariance par (1) pour chacun de c et d exclut les couplages S, T et P, tout en donnant

les relations $C_V = C'_V$, $C_A = C'_A$. Alors (11) se réduit à

(12) $$L_F = C_V(\overline{\psi}_a \gamma_\mu \psi_b)(\overline{\psi}_c \gamma_\mu (1+\gamma_5)\psi_d) + C_A(\overline{\psi}_a \gamma_\mu \gamma_5 \psi_b)(\overline{\psi}_c \gamma_\mu (1+\gamma_5)\psi_d) + \text{h. c.},$$

ce qui satisfait déjà à l'invariance par renversement de masse pour les doublets de baryons. (12) représente les couplages mixtes de V et A; la relation d'en plus,

(13) $$C_V = C_A,$$

impliquée dans l'interaction de Feynman-Gell-Mann ne résulte pas.

Considérons ensuite le cas où a et b sont également des leptons, comme dans le cas de désintégration de μ. Alors, l'invariance par (1) est exigée séparément pour a et b, et cette fois on en obtient (13).

On sait empiriquement que (13) n'est pas valable pour la désintégration-β, tandis qu'elle est applicable à la désintégration de μ. Ainsi notre résultat ci-dessus est convenable.

Nous avons vu que sans postuler (IV) et (V) on arrive aux couplages qui satisfont à (IV) et (V) dans le cas d'interactions électromagnétiques et de Yukawa. Ceci est dû à la nature simple de ces interactions où interviennent seulement *deux* sortes de champ (le doublet de baryon étant toujours considéré comme un champ unique), les conditions (I), (II) et (III) jouant des rôles bien sensibles. L'interaction de Fermi représente une interaction plus complexe où *trois* champs différents interagissent directement. Cette circonstance permet la coexistence de la partie qui conserve la parité avec celle qui ne le fait pas. En effet le principe de renversement de masse exige le mélange des quantités égales de toutes les deux parties..

4° Dans la désintégration du méson π, interviennent également trois sortes de champs; donc la parité ne doit pas être conservée. Bien qu'on considère ce processus comme ayant lieu par l'intermédiaire de l'interaction de Fermi, on peut aussi bien le traiter d'une interaction directe. Alors celle-ci est de la forme générale :

(14) $$L' = \overline{\psi}_\mu (a + b\gamma_5)\psi_\nu \varphi + i\overline{\psi}_\mu \gamma_\mu (c + d\gamma_5)\psi_\nu \partial_\mu \varphi + \text{h. c.}$$

Notre principe (V') exige que L' soit invariant aussi bien pour $\psi_\nu \to \gamma_5 \psi_\nu$, $\varphi \to -\varphi$, que pour $\psi_\mu \to \gamma_5 \psi_\mu$, $\varphi \to -\varphi$. Il s'en suit que $a = b = 0$, $c = -d$. On arrive ainsi au couplage unique

(15) $$L' = ig\overline{\psi}_\mu \gamma_\mu (1 - \gamma_5)\psi_\nu \partial_\mu \varphi + \text{h. c.}$$

(1) Sakurai (*Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 649) a remarqué que l'invariance par renversement de masse, appliquée séparément à chacun des champs qui interviennent dans l'interaction de Fermi, donne le couplage de Feynman-Gell-Mann (*Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193).

(2) On peut également prendre, plus généralement, $\psi \to \eta\gamma_5\psi$ ($\eta = \pm 1, \pm i$). Mais nous avons fixé comme $\eta = 1$ pour arriver au neutrino gauche dans les interactions de Fermi.

Ceci implique la supposition que tous les champs de Fermi possèdent la même parité intrinsèque de masse.

([3]) On suppose ici « l'indépendance de charge ». Ceci est en bon accord avec notre règle (2) et (6), mais ceci n'est pas essentiel pour notre argument.

(*Institut Henri Poincaré.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Utilisation de la transformation de Fourier pour l'étude des points singuliers du spectre de fréquence d'un cristal.* Note de MM. **Alexei Maradudin** et **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

1. Pour une classe étendue de fonctions $f(\alpha)$, dont la transformée de Fourier :

$$\text{(1)} \qquad F(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\alpha x} f(\alpha)\, d\alpha,$$

n'est pas analytique à l'origine ([1]), le comportement de $F(x)$, pour $x = 0$, est déterminé par le comportement asymptotique de $f(\alpha)$ pour les grandes valeurs de $|\alpha|$. De même, si $f(\alpha) = g(\alpha) \exp ix_0\alpha$, le comportement de $g(\alpha)$ pour $|\alpha| \to \infty$, détermine celui de $F(x)$ au voisinage de x_0. Les fonctions utilisées aux paragraphes suivants appartiennent à cette classe.

2. Si l'on appelle $\omega^2(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$ les carrés des fréquences de vibration d'un réseau cristallin correspondant au vecteur d'onde $(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$, la densité spectrale des ω^2 est donnée par ([2])

$$\text{(2)} \qquad G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\alpha\omega^2} f(\alpha)\, d\alpha.$$

où

$$\text{(3)} \qquad f(\alpha) = E\{e^{i\alpha\omega^2}\} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\cdots\int e^{i\alpha\omega^2(\varphi_1,\ldots,\varphi_n)}\, d\varphi_1\ldots d\varphi_n$$

Ω étant le volume de la maille unité du réseau réciproque. Au voisinage d'un point critique analytique défini en ([3]), ω^2 possède un développement qui peut s'écrire :

$$\text{(4)} \qquad \omega^2 = \omega_0^2 + a(\varepsilon_1\varphi_1^2 + \varepsilon_2\varphi_2^2 + \ldots + \varepsilon_n\varphi_n^2) + O(\varphi^3),$$

où $a > 0$ et $\varepsilon_p = \pm 1$. Le nombre de ε négatifs est l'indice I du point critique. Si dans l'expression (3), on remplace ω^2 par les deux premiers termes de (4) et intègre dans tout l'espace on commet une erreur qui porte seulement sur le second terme du développement asymptotique de $g(\alpha) = \exp - i\omega_0^2\alpha f(\alpha)$. Le premier terme de ce développement est donc correctement donné par

$$\text{(5)} \qquad g(\alpha) = \frac{1}{\Omega}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int e^{i\alpha a(\varepsilon_1\varphi_1^2+\ldots+\varepsilon_n\varphi_n^2)}\, d\varphi_1\ldots d\varphi_n$$

soit en utilisant la formule

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha a\varepsilon\varphi^2}\,d\varphi = \pi^{\frac{1}{2}}\,a^{-\frac{1}{2}}\,e^{\pm i\varepsilon\frac{\pi}{4}} \qquad (+\,\text{si}\,\alpha > 0,\ -\,\text{si}\,\alpha < 0), \tag{6}$$

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{n}{2}}\,a^{-\frac{n}{2}}\,|\,a\,|^{-\frac{n}{2}}\,e^{i\alpha\omega_0^2}\,e^{\pm i\frac{\pi}{4}(n-2\mathrm{I})}. \tag{7}$$

Les transformées de Fourier, au sens des distributions, de ces fonctions sont connues ([4]).

3. Si l'on applique les considérations précédentes aux réseaux à une, deux, et trois dimensions, on obtient pour G, à une fonction non singulière près de $\omega^2 - \omega_0^2$, les résultats suivants :

Une dimension ($n = 1$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) maximum ($\mathrm{I} = 1$) [(a) +, (b) —, dans $f(\alpha)$ et $G(\omega^2)$] :

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{1}{2}}a^{-\frac{1}{2}}\,|\,\alpha\,|^{-\frac{1}{2}}\,2^{-\frac{1}{2}}\,e^{i\alpha\omega_0^2}\,(1 \pm i\,\mathrm{sgn}\,\alpha),$$

$$G(\omega^2) = (2\Omega)^{-1}a^{-\frac{1}{2}}\,|\,\omega^2 - \omega_0^2\,|^{-\frac{1}{2}}\,[1 \pm \mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2)],$$

$$G(\omega^2) = 0 \quad \text{si } \omega^2 < \omega_0^2; \qquad \Omega^{-1}a^{-\frac{1}{2}}\,|\,\omega^2 - \omega_0^2\,|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{si } \omega^2 > \omega_0^2, \tag{8 a}$$

$$G(\omega^2) = \Omega^{-1}a^{-\frac{1}{2}}\,|\,\omega^2 - \omega_0^2\,|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{si } \omega^2 < \omega_0^2; \qquad 0 \quad \text{si } \omega^2 > \omega_0^2. \tag{8 b}$$

Deux dimensions ($n = 1$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) maximum ($\mathrm{I} = 2$) : [(a) +, (b) —, dans $f(\alpha)$ et $G(\omega^2)$] :

$$f(\alpha) = \pm\,\Omega^{-1}\pi a^{-1}\,|\,\alpha\,|^{-1}\,e^{i\alpha\omega_0^2}\,\mathrm{sgn}\,\alpha,$$

$$G(\omega^2) = \pm\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}\,\mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2),$$

$$G(\omega^2) = -\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 < \omega_0^2; \qquad +\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 > \omega_0^2 \tag{9 a}$$

$$G(\omega^2) = +\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 < \omega_0^2; \qquad -\,(2\Omega)^{-1}\pi a^{-1}, \quad \omega^2 > \omega_0^2. \tag{9 b}$$

(c) Col ($\mathrm{I} = 1$) :

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi a^{-1}\,|\,\alpha\,|^{-1}\,e^{i\alpha\omega_0^2}; \qquad G(\omega^2) = -\,\Omega^{-1}a^{-1}\,\mathrm{Ln}\,|\,\omega^2 - \omega_0^2\,|. \tag{10}$$

Trois dimensions ($n = 3$); (a) minimum ($\mathrm{I} = 0$); (b) col $\mathrm{I} = 1$; (c) col $\mathrm{I} = 2$; (d) maximum ($\mathrm{I} = 3$) : [(a) — +; (b) + +; (c) + —; (d) — — dans $f(\alpha)$].

$$f(\alpha) = \Omega^{-1}\pi^{\frac{3}{2}}\,a^{-\frac{3}{2}}\,|\,\alpha\,|^{-\frac{3}{2}}\,2^{-\frac{1}{2}}\,e^{i\alpha\omega_0^2}\,[\pm 1 \pm i\,\mathrm{sgn}\,\alpha],$$

$$G(\omega^2) = \Omega^{-1}\pi a^{-\frac{3}{2}}\,|\,\omega^2 - \omega_0^2\,|^{\frac{1}{2}}\,[\mp 1 \pm \mathrm{sgn}(\omega^2 - \omega_0^2)]. \tag{11}$$

([1]) On suppose cependant que $F(x)$ est à support borné et que ses moments de tous ordres existent.

([2]) E. W. MONTROLL, *Proc. Third Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, 1956.

([3]) L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1189.

([4]) M. J. LIGHTHILL, *An introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*, Cambridge University Press, 1958, p. 43.

(*Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, and Physics Department, University of Maryland, College Park, Maryland, U. S. A.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Sur la condition aux arêtes dans les problèmes aux limites.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

A la suite de plusieurs Notes antérieures ([1]), j'ai l'intention de revenir sur les conditions d'unicité des solutions des équations de Maxwell, étendues par M. Meixner aux surfaces présentant des arêtes vives ([2]). On sait que l'inobservation de ces conditions peut entraîner des erreurs ([3]). Je fais une remarque à ce sujet : si, au lieu d'un écran plan, je considère un coin d'angle $\theta < \pi$, en posant, avec les notations de M. Meixner

$$E_\rho = \alpha(s, \psi)\rho^t \qquad \frac{\partial^2\alpha}{\partial\psi^2} + (t+1)^2\alpha = 0,$$

je trouve la solution

$$t = -\frac{1-\frac{\theta}{2}}{2-\frac{\theta}{2}}.$$

Je reviens au théorème de Babinet, relatif à la diffraction d'une onde plane par deux écrans plans, infiniment minces, parfaitement conducteurs, S_1 et S_2, et complémentaires, c'est-à-dire tels que les pleins de l'un correspondent aux vides de l'autre. Il est facile de s'assurer du caractère unique de la solution.

Sur S_1, je désigne par S les parties pleines, par Σ les parties vides; sur S_2, c'est l'inverse. Je rappelle l'énoncé du théorème d'après M. Andrejewski ([4]). Soient $\left(\vec{E}_1^i, \vec{\mathcal{H}}_1^i\right)$ l'onde incidente sur S_1, $\left(\vec{E}_1^s, \vec{\mathcal{H}}_1^s\right)$ le rayonnement secondaire provenant de l'ouverture de Σ sur S_1, $\left(\vec{E}_2^s, \vec{\mathcal{H}}_2^s\right)$ le rayonnement secondaire de S_2. L'onde incidente provenant de la gauche, le phénomène relatif à S_2 pour une onde incidente

$$\vec{E}_2^i = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\vec{\mathcal{H}}_1^i, \qquad \vec{\mathcal{H}}_2^i = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\vec{E}_1^i,$$

sera :

$$\textit{à gauche :}\quad \vec{E}_2^s = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\vec{\mathcal{H}}_1^s, \qquad \vec{\mathcal{H}}_2^s = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\vec{E}_1^s;$$

$$\textit{à droite :}\quad \vec{E}_2^s = -\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\vec{\mathcal{H}}_1^s, \qquad \vec{\mathcal{H}}_2^s = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\vec{E}_1^s.$$

Ces relations sont devenues classiques en électromagnétisme théorique, et l'on en a fait de nombreuses applications à l'étude de deux écrans complémentaires, pour passer, par exemple, de la diffraction d'un disque à celle d'une ouverture dans un écran plan. En vertu des relations précédentes, les solutions satisfont évidemment aux quatre premières conditions rappelées dans ma

Note [5]. On voit qu'elles sont également conformes à la condition aux arêtes (Kantenbedingung) de M. Meixner, en échangeant convenablement les champs. On peut donc affirmer que, si la solution relative à l'écran S_1 est correcte, celle qu'on en déduit pour l'écran complémentaire S_2 l'est aussi. Cette remarque s'applique à ma Note [6] relative à la solution de Sommerfeld et de M. Rice pour le demi-plan. On trouve l'origine de ces développements dans des travaux antérieurs qu'il convient de rappeler [7].

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1616 et 1743 ; 246, 1958, p. 3324 et 3418.
(2) *Ann. Phys.*, 6, 1949, p. 2.
(3) W. ANDREJEWSKI, *Thèse*, Aix-la-Chapelle, (8 février 1952), p. 41.
(4) *Ibid.*, p. 14.
(5) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324.
(6) *Ibid.*, 246, 1958, p. 3418.
(7) Lord RAYLEIGH, *Scient. papers*, 4, 1903, p. 288; C. J. BOUWKAMP, *Physica*, 1946, p. 467.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Théorie du paramagnétisme des impuretés dans les semi-conducteurs à basse température.* Note de M. **JOSEPH SEIDEN**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des expériences nombreuses effectuées sur des semi-conducteurs à basse température ont révélé un comportement complexe lorsque la concentration en impuretés est suffisamment grande (anomalies de variation de l'effet Hall et de la résistivité électrique en fonction de la température, apparition de raies « interdites » dans le spectre de résonance paramagnétique des électrons liés aux impuretés, etc.). La susceptibilité magnétique des impuretés non ionisées présente elle aussi des déviations par rapport à la loi de Curie [1]. Toutes ces anomalies sont dues aux interactions entre les impuretés. Nous évaluons ici l'énergie d'interaction magnétique entre impuretés non ionisées en fonction de la concentration, puis calculons approximativement la susceptibilité.

1. Considérons un semi-conducteur contenant N atomes donneurs par centimètre cube, chacun ne « donnant » qu'un seul électron. La température est supposée suffisamment basse pour que les électrons « donnés » soient liés aux impuretés. Soient a et b deux impuretés voisines, 1 et 2 les électrons liés à a et b, s_1 et s_2 les composantes sur Oz des spins des électrons 1 et 2. L'énergie d'interaction magnétique entre a et b peut être approximée par le couplage d'Ising [2]

$$\mathcal{H} = -\mathrm{J}s_1 s_2 + \mathrm{K}.$$

où K est indépendant de s_1 et s_2 et où J est l'énergie d'échange

$$\mathrm{J} = \iint \left[-\frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{a2})\, r_{a2}} - \frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{b1})\, r_{b1}} + \frac{\varepsilon^2}{\eta(r_{12})\, r_{12}} \right] \psi_a(r_{a1})\, \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b1})\, \psi_b(r_{b2})\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

à condition que $J \ll E_i$, E_i étant l'énergie d'ionisation des impuretés. Les $\psi(r)$ sont les fonctions d'onde électroniques, ε est la charge de l'électron, $\eta(r)$ est un facteur destiné à tenir compte des effets de la polarisation électrique du milieu sur l'interaction coulombienne entre deux charges électriques.

Nous calculerons J à l'approximation suivante : les électrons liés se meuvent avec une masse effective isotrope m^* dans un potentiel électrique $-\varepsilon^2/\eta r$ [donc $\eta(r) \equiv \eta =$ constante diélectrique du semi-conducteur]. Les $\psi(r)$ représentent alors l'état $1s$ dans ce potentiel, soit

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \qquad a_0 = \frac{\eta \hbar^2}{m^* \varepsilon^2}$$

Le calcul de J est alors identique, à une homothétie près, à celui de l'énergie d'échange de la molécule d'hydrogène. Heitler et London ont calculé les deux premiers termes de J, Sugiura ([3]) a calculé le troisième terme. Pour $\rho = r_{ab}/a_0 \gg 1$ ($r_{ab} =$ distance ab) on peut montrer à l'aide de certains développements asymptotiques que

$$(1) \qquad J(\rho) \approx \frac{\varepsilon^2 e^{-2\rho}}{\eta a_0} \left[-2 - 4\rho - \frac{8}{3}\rho^2 - \frac{2}{3}\rho^3 + \frac{2}{5}\left(6 + 5\rho + 2\rho^2 + \frac{1}{3}\rho^3\right) \log \rho \right],$$

où

$$\rho = \frac{r_{ab}}{a_0} \approx \frac{1}{a_0 N^{\frac{1}{3}}}.$$

Sauf pour les valeurs très faibles de N, J est négatif, deux spins voisins tendront donc a être antiparallèles (arrangement antiferromagnétique). Dans le germanium, pour $N = 1,3.10^{16}$, $|J/k| = 0,13^\circ K$. Dans le silicium, pour $N = 3.10^{17}$, $|J/k| = 0,47^\circ K$.

2. Les impuretés forment dans le semi-conducteur un réseau de spins σ_i ($i = 1, 2, \ldots, N$) irrégulièrement disposés. Dans un champ magnétique H, les niveaux d'énergie de ce système de spins seront donnés par

$$(2) \qquad E(\ldots \sigma_i \ldots, \ldots J_{ik} \ldots) = -\mu H \sum_i \sigma_i - \sum_{i,k} J_{ik} \sigma_i \sigma_k.$$

Nous ne conserverons ici que les interactions $J_{ik}\sigma_i\sigma_k$ entre plus proches voisins et calculons donc la susceptibilité d'un modèle d'Ising « désordonné ». Dans (2), les J_{ik} seront considérés comme des variables aléatoires, stochastiquement indépendantes. Nous les supposerons toutes distribuées suivant la même loi de Gauss « tronquée »

$$\alpha e^{-\frac{(J_{ik} - \bar{J})^2}{2\lambda^2}} dJ_{ik} \qquad (0 \lesssim J_{ik} \lesssim 2\bar{J}),$$

α étant un facteur de normalisation. Toutes les propriétés thermodynamiques

du système des N spins se déduisent de la fonction de partition généralisée Q, relative à un ensemble de Gibbs de systèmes d'Ising désordonnés

$$(3)\qquad Q = \alpha^{M}\int \ldots dJ_{ik}\ldots \int \sum_{\sigma_i=\pm 1}\cdots\sum e^{-\frac{E(\ldots\sigma_i\ldots,\ldots J_{ik}\ldots)}{kT}}\ldots e^{-\frac{(J_{ik}-\bar{J})^2}{2\lambda^2}}\ldots,$$

M étant le nombre de J_{ik} figurant dans (2). Q peut être évaluée rigoureusement (sans connaître la densité du spectre d'énergie) en fonction de $Q_c(\bar{J})$, fonction de partition du modèle d'Ising « parfait » où toutes les constantes de couplage J_{ik} ont la même valeur $\bar{J}$. Effectuant d'abord les intégrations puis les sommations sur les σ_i dans (3), on trouve

$$(4)\qquad Q = \left[\alpha\int_{\frac{\lambda^2}{kT}-|\bar{J}|}^{\frac{\lambda^2}{kT}+|\bar{J}|} e^{-\frac{u^2}{2\lambda^2}}du\right]^{M} e^{\frac{M\lambda^2}{2k^2T^2}}Q_c(\bar{J}).$$

Pour une chaîne linéaire de spins, $Q_c(\bar{J})$ est connue, l'aimantation d'une chaîne linéaire désordonnée est donc donnée par

$$\mathfrak{M} = kT\,\frac{\partial \log Q}{\partial H} = N\mu\,\frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)}{\left[\operatorname{sh}^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right)+e^{-\frac{4\bar{J}}{kT}}\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Lorsque $\mu H \ll kT$, la susceptibilité magnétique χ est donc

$$\chi(\bar{J}) = \frac{\mathfrak{M}}{H} = \frac{N\mu^2}{kT}e^{\frac{2\bar{J}}{kT}} = \chi(0)\,e^{\frac{2\bar{J}}{kT}},$$

où $\chi(0) = N\mu^2/kT$ est la susceptibilité donnée par la loi de Curie. Pour $\bar{J} < 0$, $\chi(\bar{J})$ est une fonction plus lentement variable de $1/T$ que $\chi(0)$, en accord avec les résultats expérimentaux ([1]). $\chi(\bar{J})$ présente un maximum pour $T = -2\bar{J}/k$. Notons enfin que l'application de la statistique de Fermi donnerait également une susceptibilité peu dépendante de la température, mais beaucoup trop faible.

(1) E. SONDER et D. STEVENS, *Physica, Proceedings of the Conference on Low Temperature Physics*, 1958, p. 162; R. BOWERS, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 683.

(2) Le couplage réel est celui de Heisenberg : $-2J\vec{s}_1\vec{s}_2 + K$.

(3) SUGIURA, *Z. Physik*, 45, 1927, p. 484.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Sorbonne, Fontenay-aux-Roses*, B. P. n° 9).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode de mesure de l'induction et de ses dérivées sur l'axe des lentilles électroniques magnétiques.* Note de MM. **Pierre Durandeau, Bernard Fagot** et **Michel Laudet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La mesure se ramène à celle du flux d'induction à travers un cercle de rayon a, dont l'axe coïncide avec celui du système. Il est possible de calculer B_z, B'_z, B''_z, par de simples produits matriciels. La précision des résultats est donnée par la précision de la mesure du flux, quel que soit le diamètre de la sonde.

1. *Principe de la méthode.* — Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la répartition du champ d'induction magnétique B_z sur l'axe Oz d'un système de révolution. Elles se ramènent en général à la mesure du flux d'induction Φ à travers un cercle de rayon a dont l'axe coïncide avec celui du système considéré.

La plupart des artifices proposés pour déterminer B_z et ses dérivées B'_z, B''_z, ... à partir de la mesure de Φ, consistent à utiliser des sondes de petits diamètres comportant différents enroulements superposés et convenablement décalés ([1]), ([2]).

M. Laudet ([3]) a montré qu'il était possible de calculer B_z, B'_z, B''_z, ... par de simples produits matriciels, à partir des mesures faites avec une sonde dont le diamètre pouvait avoir une valeur quelconque et non plus relativement faible par rapport à celui du canal des pièces polaires utilisées.

Il a également précisé que les erreurs dues aux calculs intermédiaires conduisant des valeurs de Φ à celles de B_z, B'_z, B''_z, ... pouvaient être rendues négligeables par rapport à celles résultant de la mesure du flux; il a donné les valeurs numériques des matrices élémentaires nécessaires pour ces calculs.

Nous nous sommes proposé de mettre en œuvre cette méthode. Nous donnons ici quelques indications générales sur le montage expérimental et un exemple des résultats obtenus.

2. *Montage pour la mesure du flux.* — La précision des résultats est donnée par la précision des mesures de flux. Nous avons utilisé le montage qui offrait le plus de garantie à nos yeux. Nous renvoyons pour sa description à l'exposé de l'un de nous ([1]),([4]).

Nous attirons seulement l'attention sur quelques points.

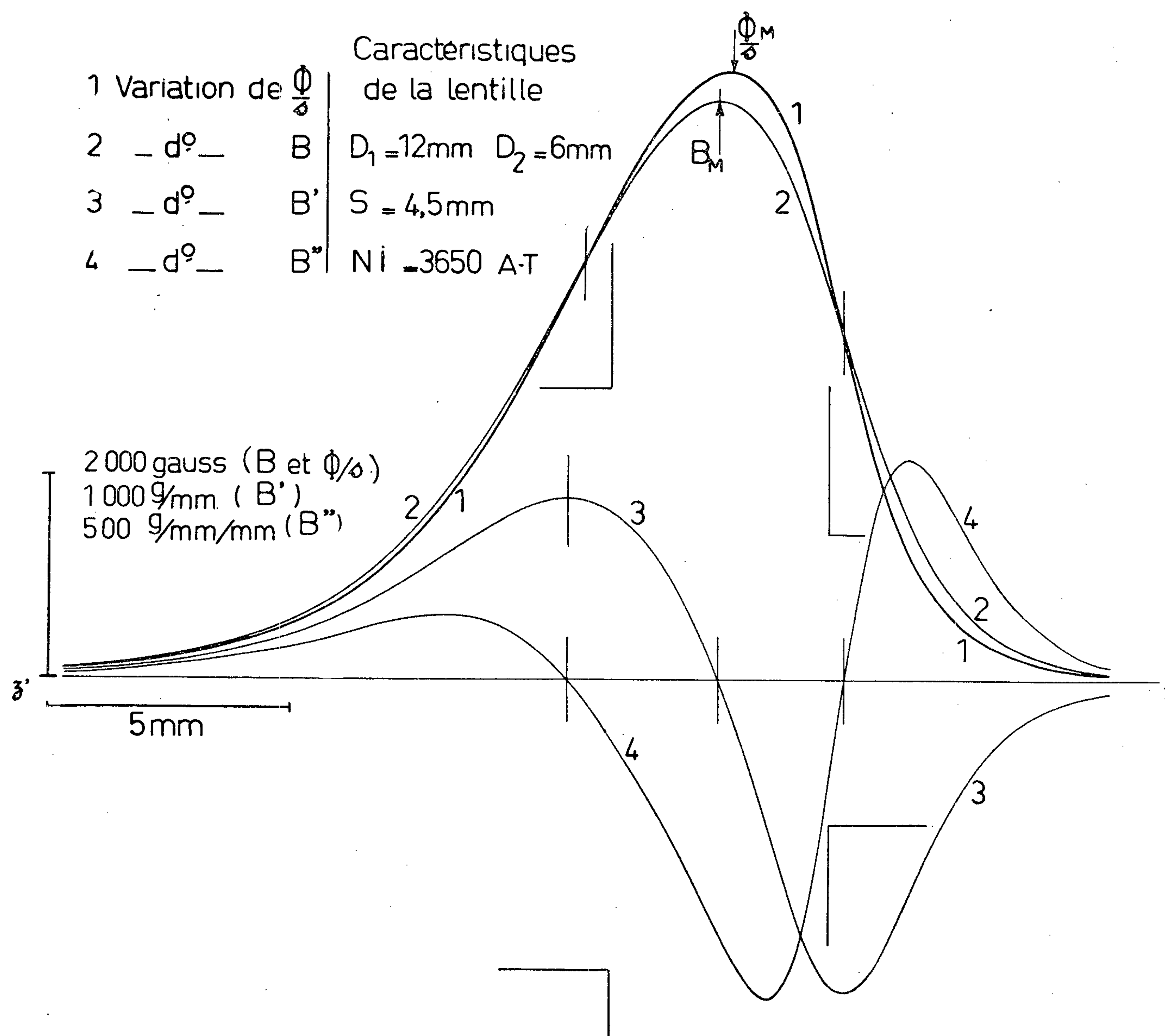
Le montage expérimental a été amélioré. La sonde est un solénoïde de diamètre $2a = 4$ mm régulièrement bobiné sur une tige calibrée de quartz. Le fil d'enroulement de 2,5/100e de millimètre de diamètre est parcouru par un courant de 20 mA. La longueur de l'enroulement est de 12 cm. La mesure utilisant une méthode de compensation, l'augmentation de la force liée à l'accroissement des dimensions de la sonde conserve son intérêt.

Rappelons que le repérage de la position de la sonde et de la lentille est fait

à $\pm 1\ \mu$. Une jauge de profondeur permet de déterminer la position de la sonde par rapport aux pièces polaires à 0,02 mm près.

Toutes les précautions déjà signalées par P. Durandeau ([1]), ([4]) ont été prises.

Dans ces nouvelles conditions les mesures se sont révélées commodes et fidèles à une précision du même ordre de grandeur que la précision de lecture sur les appareils (0,1 à 0,2 %).



3. *Résultats.* — *a.* A titre d'exemple nous avons repris l'étude des lentilles, à pièces polaires dissymétriques ([5]) et l'expérience a montré qu'on obtient ainsi les valeurs de B, B′, B″ avec une précision supérieure à celle de toutes les méthodes antérieures.

La figure 1 montre les courbes obtenues pour une lentille dissymétrique dont les caractéristiques sont précisées.

Divers recoupements permettent de s'assurer de la cohérence des résultats. On vérifie tout d'abord que B est maximum pour l'abscisse où B′ s'annule; que B′ est maximum lorsque B″ s'annule.

La différence des valeurs de B et de Φ/S ($S = \pi a^2$) s'explique quantitativement à partir de l'expression

$$\frac{\Phi}{S} = B - \frac{a^2}{8}B'' + \frac{a^4}{192}B'''' - \ldots.$$

b. Les mesures, effectuées sur différentes lentilles, ont confirmé que l'expression (5) :

$$B_M = \frac{\mu_0 NI}{\sqrt{S^2 + 0,45\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2}}$$

représentait, pour une lentille non saturée, l'induction maximum avec une excellente approximation.

c. Dans le cas particulier de la figure 1, le maximum de B est presque au milieu de l'entrefer. Ce maximum est plus près de la pièce polaire percée du trou de petit diamètre pour de grands entrefers, et, au contraire, plus près de la pièce polaire percée du trou de grand diamètre pour des entrefers étroits.

Une étude plus développée fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) P. Durandeau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 366.
(2) P. Gauthier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684 et *Thèse*, Toulouse, 1957.
(3) M. Laudet, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 73 A.
(4) P. Durandeau, *Étude sur les lentilles électroniques magnétiques*. (*Thèse*, Toulouse, 1957).
(5) P. Durandeau, Ch. Fert et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 79.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Observation de quelques aspects particuliers du réseau cristallin du phtalocyanate de cuivre.* Note de Mme **Henriette Espagne**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'examen des plans réticulaires ($20\bar{1}$) d'un cristal de phtalocyanate de cuivre révèle des dislocations aboutissant au partage du cristal. Une figure de moiré par rotation, superposée à l'image des deux réseaux qui lui donnent naissance, a également été observée.

Dans une précédente Note (1) nous avons exposé comment le microscope électronique peut donner une image directe des plans réticulaires ($20\bar{1}$) des cristaux de phtalocyanate de cuivre. Un cristal de phtalocyanate de cuivre a l'aspect d'un ruban, généralement plat, et les plans ($20\bar{1}$) se présentent sur l'image comme des lignes parallèles à l'axe du cristal.

Dans cette première Note, nous avons surtout étudié des cristaux isolés

obtenus par sublimation et cristallisation directe du produit sur les grilles d'observation.

Ce procédé qui aligne les cristaux perpendiculairement au bord des carrés des grilles ne se prête guère à l'examen de spécimens superposés.

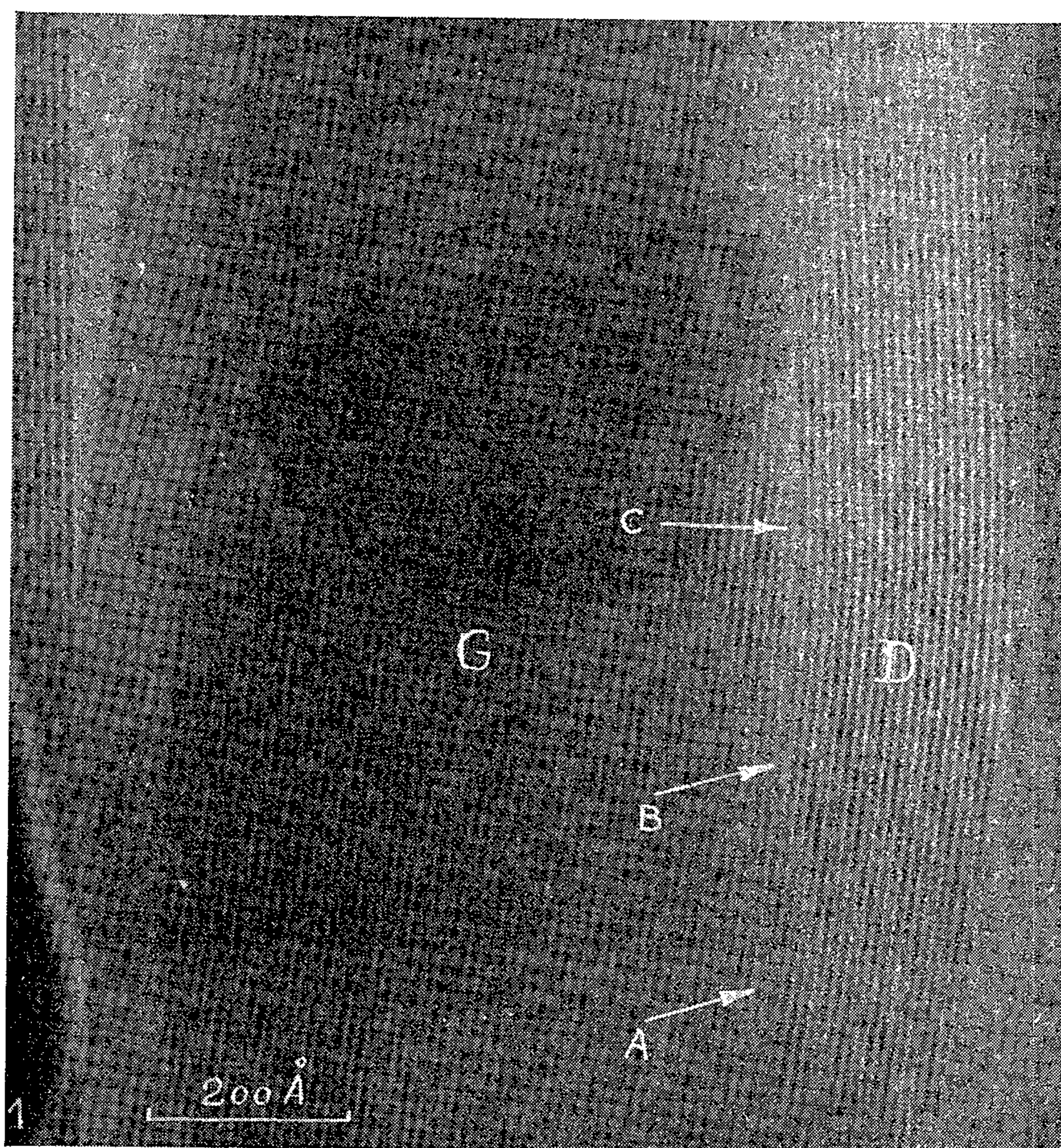


Fig. 1.

Nous avons profité de la récente mise au point dans le laboratoire par MM. Dargent, Durrieu et Mme Rzepka, d'une nouvelle membrane pour tenter d'observer des cristaux particulièrement larges et minces qui, sans ce support, n'auraient pu demeurer immobiles sous le faisceau d'électrons.

Sur cette membrane, stable et résistante malgré sa faible épaisseur, les cristaux sont déposés après dispersion dans un liquide.

Grâce à ce procédé certains cristaux peuvent se recouvrir partiellement, tout en conservant l'orientation indispensable à la mise en évidence des plans $(20\bar{1})$ et donner lieu à l'observation de phénomènes intéressants. Mais il faut alors utiliser un microscope dont l'astigmatisme soit parfaitement corrigé.

En effet, pour l'observation de cristaux isolés ou parallèles entre eux, un très léger astigmatisme résiduel peut être toléré si sa direction coïncide

avec celle des plans $(20\bar{1})$. Au contraire, si l'on désire obtenir simultanément l'image de lignes formant entre elles un angle quelconque, une correction d'astigmatisme des plus rigoureuses s'impose.

La réalisation de cette condition, dans la présente étude, a constitué pour nous une des difficultés les plus sérieuses.

Résultats. — *Dislocation aboutissant au partage d'un cristal* (*fig.* 1). — Au sein du réseau — jusque-là régulier — des plans $(20\bar{1})$, apparaît (en A) un nouveau plan réticulaire. Dans la partie du réseau située à gauche (G) de cette dislocation, les lignes représentant les projections des plans $(20\bar{1})$ reprennent, après une légère perturbation, leur orientation initiale. Dans la partie droite (D), ces mêmes lignes s'en écartent maintenant de 1° 30′.

En (B), au-dessus de la première dislocation, un plan donne naissance à un dièdre.

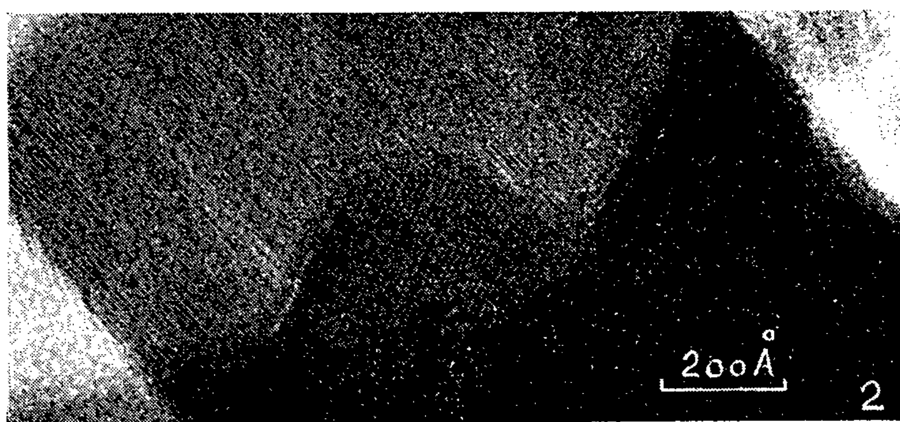


Fig. 2.

Mais la ligne AB semble constituer une région de moindre résistance car le cristal commence à se partager (en C). Dans la région (G), à gauche, les plans réticulaires conservent toujours la même orientation. Dans la région (D), à droite, les lignes qui s'étaient écartées une première fois de 1°30′ changent encore d'orientation, s'inclinent vers la gauche et forment désormais un angle d'environ 8° avec la direction initiale.

Cristaux superposés (*fig.* 2). — Les deux cristaux sont orientés sous le faisceau de manière que les lignes, projections des plans $(20\bar{1})$, se croisent sous un angle de 65°.

Les deux réseaux superposés ont, sur le cliché, l'aspect de l'armure d'une toile dont la trame et la chaîne formeraient un angle de 65°.

Observation de moirés (*fig.* 3). — Lorsque l'angle des plans $(20\bar{1})$ est faible on peut espérer obtenir des franges de moiré ([2]).

En effet, c'est bien ce que nous pouvons observer sur la figure 3, où cet angle mesure 21°, à l'endroit où les deux cristaux se chevauchent. Les franges moirées se forment, sur ce cliché, dans les mêmes conditions que sur le schéma ci-contre (*fig.* 4).

Les lignes sombres et claires représentent les plans réticulaires et les intervalles qui les séparent. Ils ont été figurés avec la même épaisseur, afin de simplifier, mais cela ne modifie en rien la distance respective des bandes sombres et claires du moiré. [La courbe de la répartition des intensités sur l'image des plans $(20\bar{1})$ sera examinée dans une publication ultérieure.)

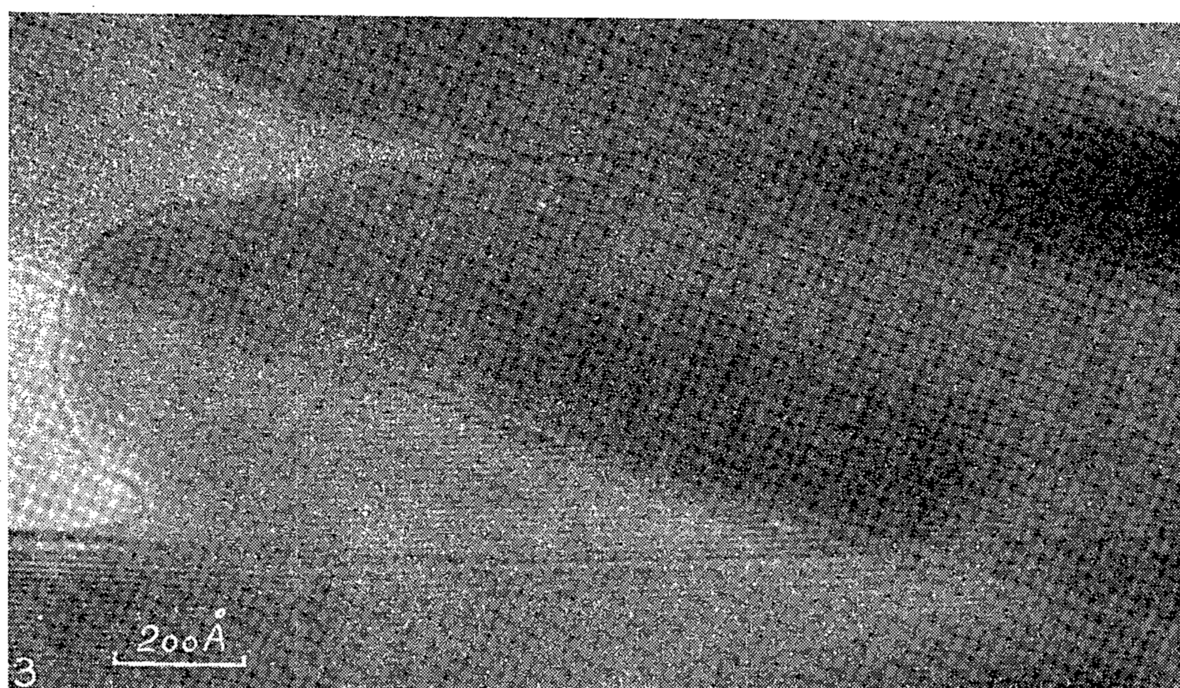


Fig. 3.

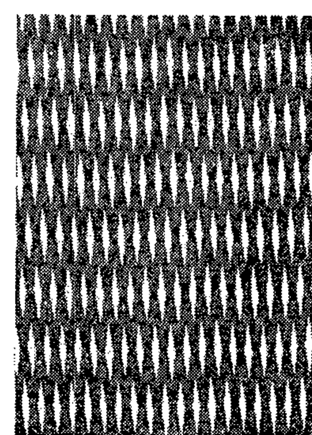


Fig. 4.

Si 2α désigne l'angle des lignes, la distance D qui sépare le milieu de deux franges claires (ou sombres) du moiré est reliée à l'intervalle d de deux lignes par la relation très simple :

$$D = \frac{d}{2 \sin \alpha}.$$

Sur la figure 3, l'angle 2α est de $21°$, d représente la distance réticulaire des plans $(20\bar{1})$.

$$D = 2,77\, d.$$

La mesure effectuée sur le cliché donne

$$D = 2,90\, d.$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 992.

(2) *Voir* H. Bouasse et Z. Carrière, *Diffraction*, p. 241-248.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Variation des propriétés optiques d'une couche mince d'or en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **Roger Philip**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié, pour une couche mince d'or d'épaisseur donnée, l'évolution des facteurs de réflexion, de transmission, d'absorption, des variations de phase et de constantes optiques en fonction de la longueur d'onde. Ce travail a été fait dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 2 447 et 6 438 Å.

Nous avons récemment étudié, pour une radiation donnée, la variation des propriétés optiques de couches minces d'or en fonction de leurs épaisseurs ([1]). Nous nous sommes proposé d'étudier pour une couche d'épaisseur donnée, la variation de ses propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Les mesures ont été faites sur une couche mince d'or obtenue par évaporation thermique sous un vide voisin de 10^{-5} mm Hg. Cette couche d'or, déposée sur un support en quartz, était l'une de celles qui ont servi à la première étude rappelée ci-dessus. Son épaisseur massique (c'est-à-dire celle qui est déterminée par pesée et en prenant comme masse volumique du métal en couche mince celle du métal massif) était de 21,1 mμ.

Suivant une méthode déjà décrite ([2]), l'or a été déposé par évaporation *simultanément* sur une lame d'étalon de Perot-Fabry en quartz, sur une lame à faces planes et parallèles en quartz également et sur une lamelle couvre-objet de microscope. Les mesures du facteur de transmission T, des facteurs de réflexion côté air R et côté quartz R′, ainsi que les mesures de variations de phase lors de la réflexion d'une onde lumineuse dans l'air sur le métal Δ_r, ont été effectuées sur la couche déposée sur la lame d'étalon de Perot-Fabry. Les mesures de variations de phase d'une onde lumineuse lors de sa réflexion dans le quartz sur le métal $\Delta_{r'}$, ont été faites sur la couche d'or déposée sur la lame à faces planes et parallèles.

Le principe des mesures de R, R′ et T a été rappelé et l'appareil utilisé a été décrit par J. Trompette ([3]). Les mesures de variations de phase ont été effectuées suivant la méthode classique. L'ensemble de ces résultats nous a permis, grâce à la méthode graphique mise au point par D. Malé ([4]) de déterminer simultanément l'épaisseur réelle et les constantes optiques de la couche d'or étudiée. Cette étude a été faite pour 17 longueurs d'onde échelonnées de 2 447 à 6 438 Å. Les mesures de variations de phase ont été faites pour une vingtaine de longueurs d'onde.

Le tableau et les courbes ci-dessous résument les résultats obtenus.

1. *Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.* — La figure 1 représente les variations, en fonction de la longueur d'onde, des facteurs de

réflexion, de transmission et des coefficients d'absorption $A = 1 - R - T$ et $A' = 1 - R' - T$.

On peut remarquer que, pour cette couche mince d'or, le facteur de transmission T présente un maximum très net pour des radiations de longueurs d'onde voisines de 5 200 Å. De part et d'autre de celles-ci, il décroît d'abord, de façon sensiblement symétrique, puis semble passer par un minimum, ou tout au moins présenter un palier, pour des longueurs d'onde voisines de 2 700 Å.

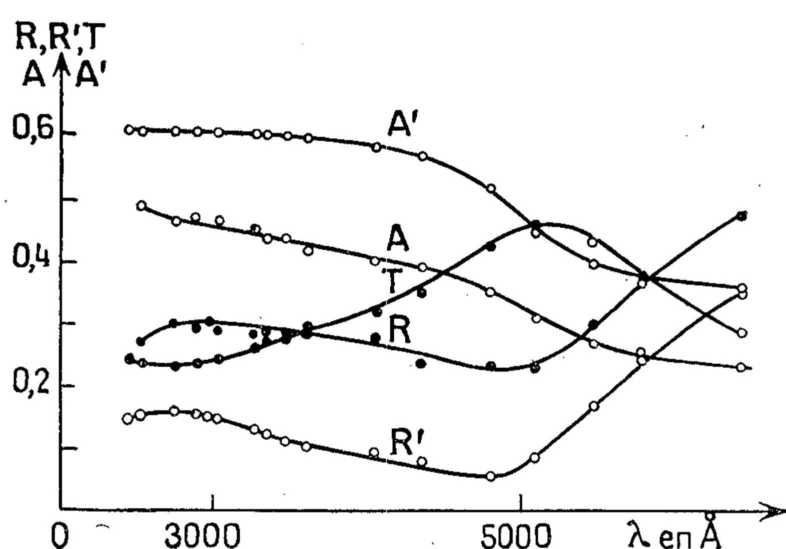


Fig. 1.

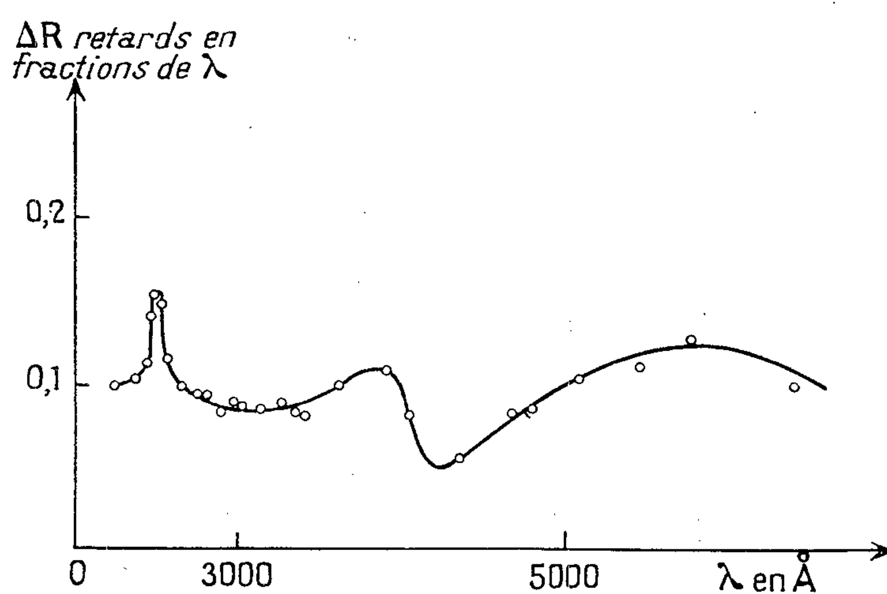


Fig. 2.

Les courbes relatives aux facteurs de réflexion côté air R et côté quartz R' sont sensiblement parallèles. Ces facteurs de réflexion commencent par décroître rapidement à partir des plus grandes longueurs d'onde, atteignent ensuite un minimum pour une même longueur d'onde voisine de 3 900 à 4 000 Å, puis augmentent lentement jusqu'aux environs de 2 700 Å. Ensuite ces deux facteurs tendent à rester constants ou même à diminuer lentement. On doit remarquer que pour cette couche d'or, R est constamment supérieur à la valeur correspondante de R'.

Les minima de R et R' se produisent pour une radiation de longueur d'onde inférieure à celle qui donne le maximum de T.

Les courbes relatives aux coefficients d'absorption A et A' sont, par suite, elles aussi, sensiblement parallèles. Ces absorptions augmentent lorsque la longueur d'onde diminue; les courbes correspondantes présentent une variation de pente assez sensible entre 4 400 et 5 400 Å. L'absorption côté quartz A' est constamment supérieure à l'absorption côté air A. L'absorption A atteint 50 % pour les radiations de longueurs d'onde voisines de 2 500 A, tandis que A' atteint alors 60 %.

2. *Mesures de variations de phase.* — La figure 2 montre l'évolution de la variation de phase côté air Δ_r en fonction de la longueur d'onde. La figure 3 montre l'évolution correspondante de la variation de phase côté quartz $\Delta_{r'}$.

— La courbe relative à Δ_r présente une brusque variation pour une longueur d'onde comprise entre 3 900 et 4 200 Å ; elle présente, de plus, un maximum très aigu pour une longueur d'onde voisine de 2 500 Å. Cette courbe est très différente de celle que nous avons obtenue pour une couche mince d'argent d'épaisseur sensiblement égale [5].

— La courbe relative à Δ_r est beaucoup plus régulière. Les mesures relatives aux longueurs d'onde 3 464 et 3 610 Å ont été très difficiles à effectuer, aussi pour ces deux longueurs d'onde avons-nous fait passer la courbe par les valeurs moyennes des divers résultats obtenus.

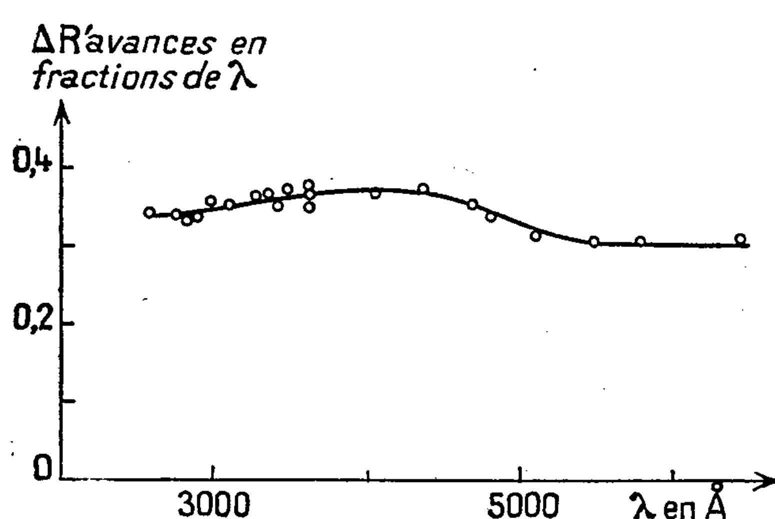


Fig. 3.

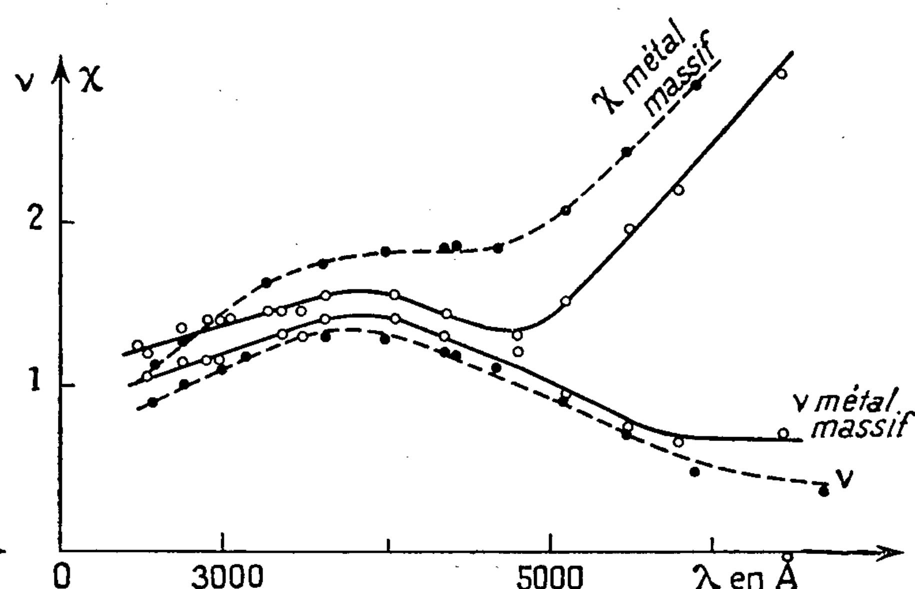


Fig. 4.

3. *Détermination des constantes optiques.* — La figure 4 représente les variations de l'indice de réfraction ν et de l'indice d'extinction χ en fonction de la longueur d'onde. En traits discontinus, nous avons tracé les courbes correspondantes relatives au métal massif. Ces constantes du métal massif sont celles indiquées par Meier [6]. On constate que ces deux systèmes de courbes ont sensiblement la même allure surtout en ce qui concerne les courbes relatives à ν. L'analogie des deux systèmes de courbes importe seule ici car, d'après P. Rouard et D. Malé [7], on ne saurait atteindre les constantes du métal massif avec des couches métalliques même très épaisses.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) R. Philip, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1104.

(2) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(3) J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 124.

(4) D. Malé, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 565.

(5) R. Philip, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 365.

(6) Meier, *Ann. Physik*, 31, 1910, p. 1017.

(7) P. Rouard et D. Malé, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 584.

OPTIQUE. — *Extinction de la raie de résonance du mercure* $\lambda = 2537$ Å *sous l'action de divers gaz étrangers*. Note de MM. **Jean-Louis Cojan** et **Yves Lécluse**, transmise par M. Jean Cabannes.

On excite la résonance du mercure par le spectre continu d'une lampe à hydrogène. L'étude de l'affaiblissement de l'intensité de la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å par l'introduction d'un gaz étranger conduit à la détermination de la section de choc correspondante. On trouve : pour l'oxygène $\sigma^2 = 10{,}2\,\text{A}^2$, pour l'hydrogène $\sigma^2 = 5{,}5\,\text{A}^2$, pour le bioxyde d'azote $\sigma^2 = 26\,\text{A}^2$, pour l'azote $\sigma^2 = 0{,}0\,\text{A}^2$.

L'introduction d'un gaz étranger dans la vapeur du mercure excitée optiquement produit souvent une extinction (« quentching ») de la raie de résonance $\lambda = 2537$ Å ($6\,^3P_1 \rightarrow 6\,^1S_0$) qu'elle émet. Il en est ainsi lorsque les atomes de mercure excités $6\,^3P_1$ subissent des chocs de seconde espèce avec les molécules du gaz étranger. Les mécanismes qui interviennent alors sont caractérisés par une section de choc σ^2; le nombre de chocs efficaces subis par seconde par un atome excité est

$$Z = 2\sigma^2 N \left[2\pi RT \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

M et M', masses moléculaires du mercure et du gaz étranger.
N, nombre d'atomes du gaz étranger dans l'unité de volume;
T, température absolue de la vapeur.

La résonance optique subit une extinction Q (rapport entre son intensité en présence d'une pression p de gaz étranger et celle qu'elle aurait en l'absence de chocs de deuxième espèce). La formule de Stern-Volmer ([1]) donne la valeur de Q : $Q = (1 + \tau Z)^{-1}$; τ, durée de vie de l'état excité $6\,^3P_1$ ($1{,}1 \cdot 10^{-7}$ s).

Un procédé de mesure de σ^2 ([2]), consiste à tracer expérimentalement la courbe représentative des variations de

$$Y(p) = \frac{1}{Q} - 1 = p\sigma^2\tau A \left[8 \frac{\pi^3}{RT} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

en fonction de la pression p du gaz étranger; cette courbe est théoriquement une droite passant par l'origine des axes de coordonnés; la mesure de sa pente permet de déterminer σ^2 (A : nombre d'Avogadro).

Nous avons repris cette étude pour divers gaz étrangers en excitant la résonance au moyen du spectre continu d'une lampe à hydrogène ([3]).

Lorsque la modification du profil d'absorption de la vapeur de mercure se réduit à un élargissement Lorentz symétrique $\Delta\nu_L$ et puisque le déplacement des centres hyperfins ne joue ici aucun rôle, il est possible d'évaluer théoriquement ([4]) les variations qui en résultent pour l'intensité de la raie de résonance en l'absence de chocs de seconde espèce. Seul intervient alors le

paramètre

$$a = \frac{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} (\ln 2)^{\frac{1}{2}},$$

$\Delta\nu_N$, largeur naturelle de la raie;
$\Delta\nu_D$, largeur Doppler de la raie.

La courbe expérimentale correspondante (C) peut être obtenue en utilisant un gaz rare (Argon). Pour tout autre gaz, la connaissance des données relatives à la variation de $\Delta\nu_L$ en fonction de p permet d'évaluer a (5); la courbe (C) indique alors l'intensité que présenterait la résonance pour cette pression de gaz étranger s'il n'y avait pas d'extinction.

L'expérience doit être réalisée sous une pression de vapeur de mercure suffisamment faible pour que le phénomène d'emprisonnement de la raie de résonance ne conduise pas à des valeurs de σ^2 trop élevées. Nous avons effectué le tracé du réseau de courbes représentant les variations de la fonction $Y(p)$ pour une série de valeurs décroissantes de la pression de vapeur de mercure (*fig.* 1). Dès qu'elle est inférieure à 6.10^{-4} mm, la pente de la droite obtenue atteint une valeur limite que nous avons retenue pour la détermination de σ^2.

Nous avons rassemblé dans un même tableau les valeurs de σ^2 que nous obtenons et celles précédemment mesurées par Zemansky (2), (6) et Bates (7)

	Oxygène.	Hydrogène.	Azote.	Bioxyde d'azote.
Les auteurs.........	10,2	5,5	0,0	26,0
Zemansky (2).......	20,0	8,8	0,23	–
Zemansky (6).......	13,9	6,01	0,192	–
Bates (7)...........	–	–	–	25,4

La première série de résultats indiqués par Zemansky (2) comprend des valeurs toutes supérieures à celles que nous trouvons. On peut expliquer ces écarts par l'absence des corrections nécessaires pour tenir compte des deux effets Lorentz d'élargissement et de déplacement des centres hyperfins dont l'influence est alors assez importante.

Les deux autres séries de mesures (6), (7) concordent nettement mieux avec les nôtres. Elles avaient été réalisées sous des pressions de gaz étrangers très faibles pour lesquelles les effets Lorentz sont négligeables, mais par un procédé indirect : un faisceau de lumière parallèle provenant d'une lampe à résonance est envoyé sur une cuve à faces parallèles remplie de vapeur de mercure et du gaz étranger étudié; on mesure le rapport ρ entre l'intensité de la radiation de résonance diffusée dans toutes les directions par la face de sortie de la cuve et celle du faisceau incident. La théorie de Milne généralisée par Zemansky (6) relie les valeurs de ρ et de τZ, compte tenu de l'effet d'emprisonnement de la radiation de résonance. Zemansky était conduit à des approximations dont la validité est, *a priori*, incertaine, afin de tenir compte des changements de fréquence par effet Doppler. La concordance assez satisfaisante entre ses

résultats et les nôtres fournit une justification expérimentale de ces approximations.

Dans le cas où le gaz étranger est l'azote, la courbe représentant les variations de Y (p) (*fig.* 2) n'est pas une droite ; elle présente une tangente à l'origine horizontale dont elle ne s'écarte pour des pressions voisines de 1 cm de

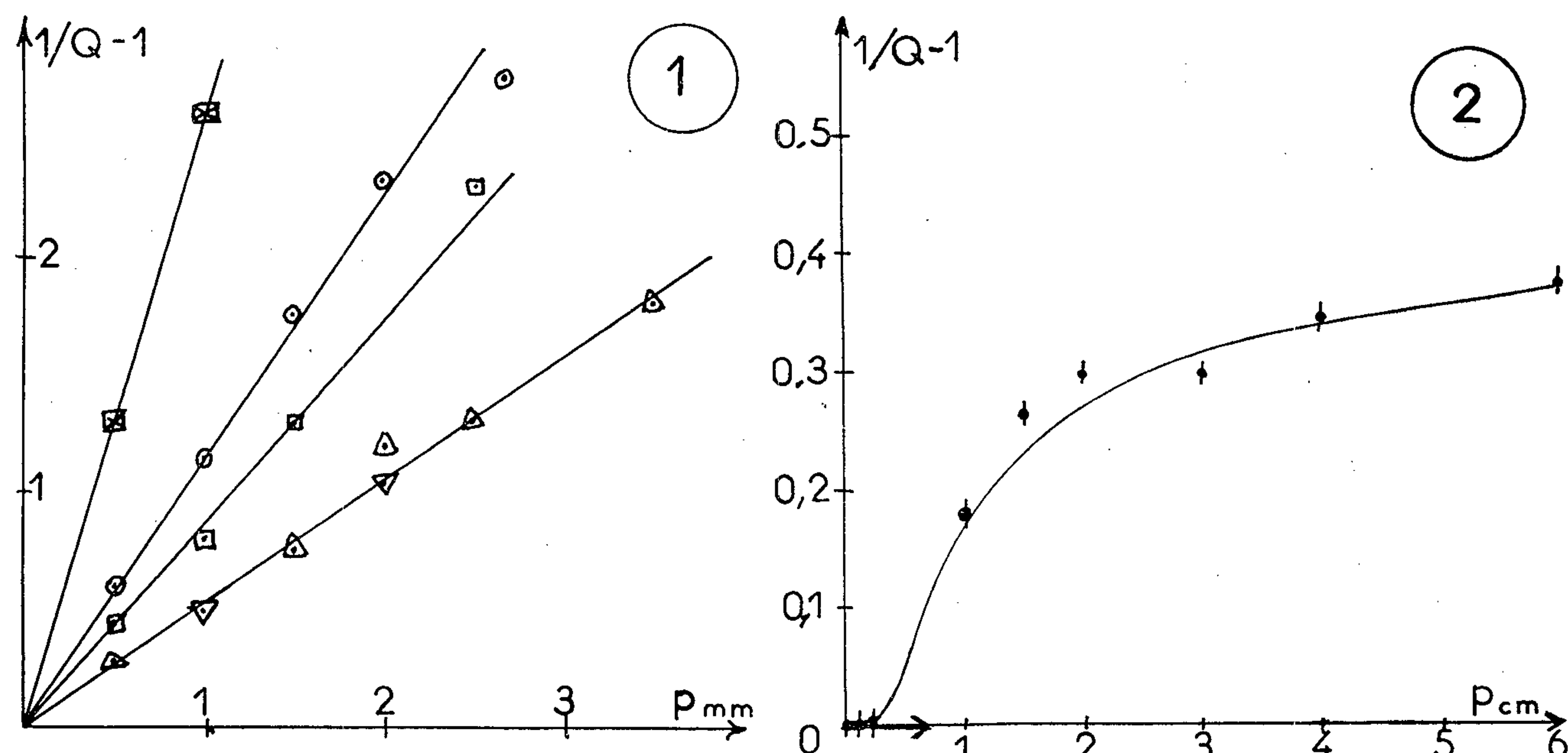


Fig. 1. — Variation de 1/Q — 1 pour l'oxygène (en fonction de la pression exprimée en millimètres). pour diverses valeurs de la pression de la vapeur de mercure :

⊠ $p_{Hg} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mm; ⊙ $p_{Hg} = 0,30 \cdot 10^{-3}$ mm;
⊡ $p_{Hg} = 0,18 \cdot 10^{-3}$ mm; △ $p_{Hg} = 0,10 \cdot 10^{-3}$ mm;
△ $p_{Hg} = 0,06 \cdot 10^{-3}$ mm.

Fig. 2. — Variation de 1/Q — 1 pour l'azote, en fonction de la pression exprimée en centimètres de mercure.

mercure pour lesquelles notre procédé de mesure de Q n'est sans doute plus valable. Pour ces valeurs relativement élevées de la pression du gaz étranger, les modifications du profil spectral d'absorption de la vapeur de mercure ne peuvent plus être décrites par un simple élargissement Lorentz et notre mesure perd sa signification. La valeur de σ^2 ne peut se déduire que du comportement de Y(p) pour de très faibles pressions, ce qui conduit à $\sigma^2 = 0$ aux erreurs d'expériences près.

(1) STERN et VOLMER, *Phys. Z.*, 20, 1919, p. 183.
(2) M. W. ZEMANSKY, *Phys. Rew.*, 31, 1928, p. 812.
(3) J. L. COJAN et Y. LÉCLUSE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1327.
(4) S. S. PENNER et R. W. KAVANAGH, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 385.
(5) MICHELL et ZEMANSKY, *Résonance radiation and excited atoms*, Cambridge, 179.
(6) M. W. ZEMANSKY, *Phys. Rew.*, 36, 1930, p. 919.
(7) J. R. BATES, *J. Amer.-chem. Soc.*, 52, 1932, p. 569.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Sur les possibilités de détection de la formation de certains composés du strontium par spectrophotométrie de flamme.* Note (*) de Mlle **Jeannine Debras** et M. **Igor Voïnovitch**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le nitrate de strontium, en présence des sels de sodium de divers cations, formerait des composés différemment dissociables dans la flamme, correspondant au phosphate, sulfate, chlorure et sel double de sodium et strontium de l'acide éthylène diamine tétraacétique, ce dernier étant celui qui, atomisé dans la flamme oxyacétylénique, fournit pour la raie 4607,3 Å l'émission la plus intense.

Au cours de l'étude du dosage du strontium par spectrophotométrie de flamme dans les silicates, nous avons été amenés à examiner les perturbations apportées à l'émission de la raie d'atome neutre 4 607,3 Å par la présence de différentes molécules dans la solution atomisée.

En plus des éléments, constituants habituels des silico-alumineux ou calcaires : Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Ba, Na, K, Li, etc. qui, tous, sont gênants à des degrés différents, peuvent être introduits au cours de l'attaque de la matière certains anions : NO_3^-, $SO_4^=$, Cl^-, dont l'influence a été peu étudiée jusqu'à présent.

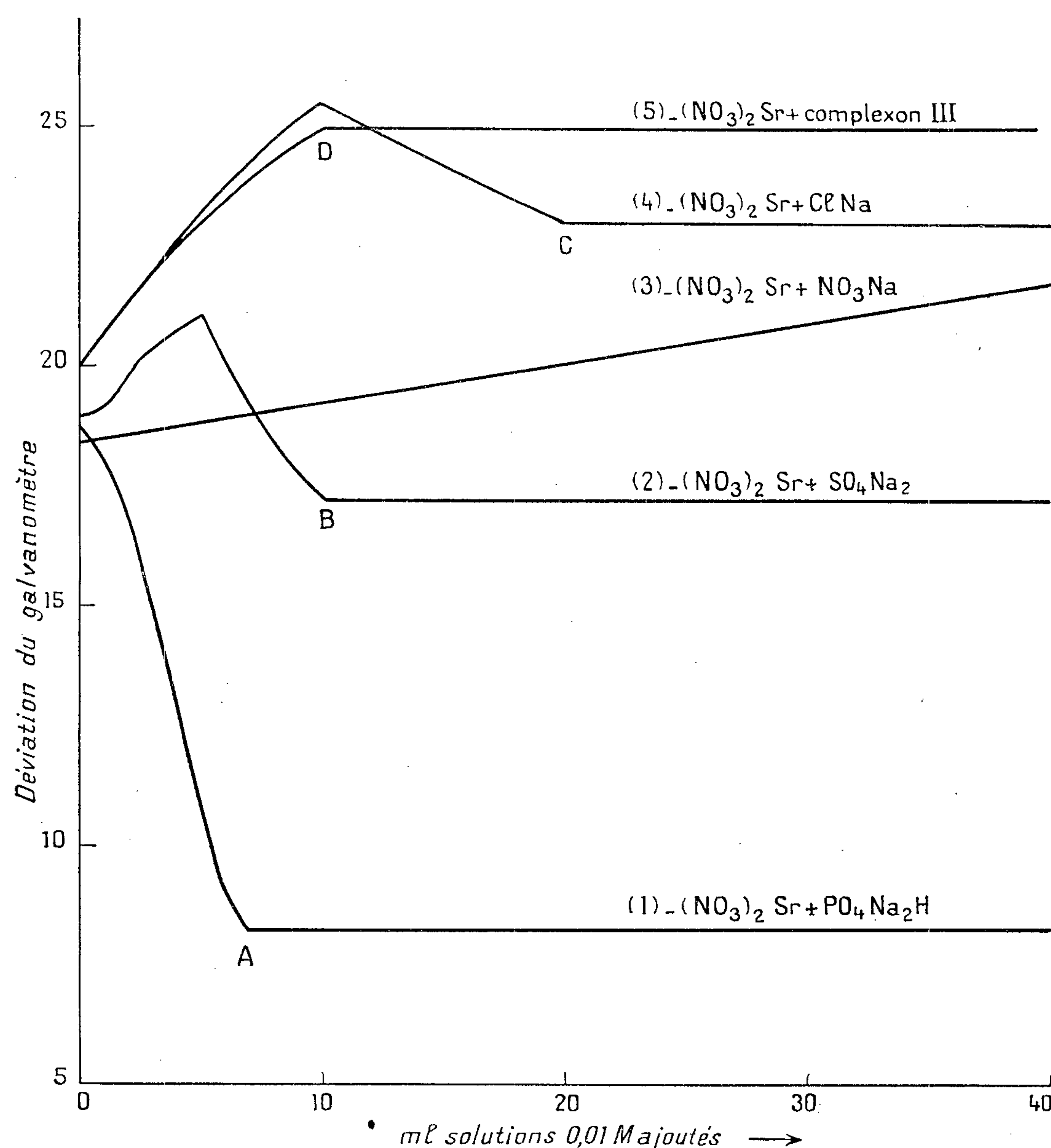
Sur un spectrophotocolorimètre électronique, muni d'un dispositif à flamme, alimenté à pressions constantes par de l'oxygène et de l'acétylène, nous avons étudié successivement les émissions : du nitrate de strontium, seul, puis accompagné de chlorures des cations précités, enfin additionné de différents sels d'un même cation : Na.

Nous avons pu ainsi constater un très net « effet anion ». En ajoutant, à des solutions de molarité donnée en $(NO_3)_2Sr$, des quantités croissantes de solutions équimoléculaires de PO_4Na_2H ou de SO_4Na_2, on observe, après une décroissance des déviations du galvanomètre, l'apparition d'un palier. Celui-ci débute pour des concentrations de PO_4Na_2H ou de SO_4Na_2, correspondant exactement aux quantités nécessaires à la formation des composés : $(PO_4)_3Sr_2$ et SO_4Sr. Ces derniers seraient plus difficilement dissociables dans la flamme et, par suite, conduiraient pour des concentrations égales en Sr, à des déviations plus faibles que les solutions de nitrate.

L'addition de quantités croissantes de ClNa ou NO_3Na à une solution de molarité donnée de $(NO_3)_2Sr$ provoque un accroissement des déviations, qui pour NO_3Na est proportionnel aux quantités introduites et pour ClNa présente un point anguleux correspondant à la formation de Cl_2Sr. La figure 1 montre l'aspect des différentes courbes obtenues.

A la vue de ces résultats, nous avons pensé que si nous faisions entrer le strontium dans un complexe se formant préférentiellement à tous ces

autres composés, on pourrait peut-être minimiser sinon supprimer toutes les interférences décrites. C'est pourquoi nous avons cherché quel pouvait être le comportement de solutions de $(NO_3)_2$ Sr en présence du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (complexon III).



Influence de quantités croissantes de solutions 0,01 M de différents sels de Na ajoutées à 10 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2$Sr, le volume total étant 100 ml.

La courbe 5 de la figure 1 montre un palier correspondant à la formation du sel double de strontium et de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique. Par ailleurs, ce dernier composé est parmi les sels de Sr étudiés, probablement le plus facilement dissocié dans la flamme, puisque les déviations obtenues à concentrations égales en Sr, sont supérieures à celles obtenues avec les autres sels de strontium dans des conditions similaires d'émission.

Nous avons essayé l'action de différents anions, sur des solutions contenant du nitrate de Sr et du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra-

acétique en quantité suffisante pour former le complexe avec le strontium et avons observé des influences qui se trouvent être toutes de même signe. Ces effets sont inhibiteurs et montrent que le composé formé n'est pas suffisamment stable pour donner une émission constante en présence des divers anions étudiés.

L'addition d'un grand excès de l'éthylène-diamine-tétraacétique à des solutions contenant le nitrate de strontium et les anions les plus « nocifs » tels que les phosphates et les sulfates de sodium, permet de diminuer, d'une façon notable, leur influence inhibitrice à l'égard de l'émission du strontium dans la flamme oxyacétylénique. Bien entendu, dans ce cas, l'addition de quantités équivalentes du complexon III aux solutions étalons est nécessaire, puisqu'après la stabilisation des déviations qui correspondent au palier (représenté sur la courbe 5 de la figure 1) on observe à nouveau un accroissement des déviations au fur et à mesure de l'augmentation des quantités d'éthylène-diamine-tétraacétique introduites.

En conclusion, l'étude des perturbations apportée à l'émission du strontium dans la flamme oxyacétylénique par différents sels, nous a permis de déceler par ce moyen physique la formation de différents composés du strontium grâce à l'apparition d'une constance des déviations du galvanomètre (palier) à partir de concentrations bien définies des divers sels étudiés. En outre, cette étude nous a conduit à montrer l'effet particulièrement nocif exercé à l'égard de l'émission de la raie 4 607,3 Å de Sr par différents anions et trouver un moyen pour minimiser ce dernier par l'emploi d'un réactif organique : l'acide éthylène-diamine-tétraacétique.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur la résonance magnétique des niveaux atomiques du mercure excités par bombardement électronique.* Note de MM. **Jean-Pierre Descoubes** et **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des résonances magnétiques de plusieurs niveaux des atomes de mercure et de sodium, excités par bombardement électronique.

Lorsqu'on bombarde des atomes à l'aide d'électrons de faible énergie, certaines raies émises sont polarisées ([1]), ([2]). Nous avons montré dans deux Notes précédentes ([3]), ([4]) qu'il était possible d'utiliser ces résultats pour étudier la résonance magnétique de certains niveaux excités du mercure. Ces résonances sont détectées par la variation du taux de polarisation de la lumière émise. Cette méthode a été appliquée aux atomes de mercure et de sodium et les résultats suivants ont été obtenus.

Expériences sur le mercure. — En étudiant différentes raies du spectre, nous avons isolé les résonances magnétiques de trois niveaux :

1° Sur la raie $6\,^3D_3 - 6\,^3P_2$ (3 651 Å) on isole une résonance qu'on attribue, par effet de cascade, à un niveau de configuration $3F_4$, très probablement $6\,^3F_4$. Le manque d'un récepteur suffisamment sensible dans l'infrarouge ne nous a pas permis d'étudier la transition $6\,^3F_4 - 6\,^3D_3$ (17 190 Å).

2° Sur les raies $7\,^3S_1 - 6\,^3P_2$ (5 461 Å), $7\,^3S_1 - 6\,^3P_1$ (4 358 Å) et $7\,^3S_1 - 6\,^3P_0$ (4 047 Å), nous trouvons une même résonance que nous attribuons, également par un effet de cascade, à un niveau de configuration $^3P_2$ qui peut être soit $7\,^3P_2$, soit $5d^9\,6s^2\,6p\,^3P_2$. L'étude directe des transitions $7\,^3P_2 - 7\,^3S_1$ (11 287 Å) et $5d^9\,6s^2\,6p\,^3P_2 - 7\,^3S_1$ (15 295 Å) n'étant pas possible ici encore, nous ne pouvons pas préciser cette attribution.

3° Sur la raie 6 123 Å isolée à l'aide d'un filtre interférentiel apparaît une résonance qu'on peut attribuer au niveau $5d^9\,6s^2\,6p\,^1D_2$.

Pour des niveaux de radiofréquence très faibles, ces raies de résonance ont une forme de Lorentz et leur largeur limite pour un champ oscillant nul $\Delta\omega_0$ est reliée à la durée de vie T_0 par $\Delta\omega_0 = 2/T_0$.

Nous avons déterminé sur les isotopes pairs contenus dans le mercure naturel la durée de vie de ces niveaux ainsi que les facteurs de Landé g_J.

Dans le cas des isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg le rapport g_F/g_J expérimental s'est trouvé en très bon accord avec les valeurs théoriques. En outre, par l'étude du découplage hyperfin I. J. en utilisant une fréquence élevée pour le champ oscillant (594 et 310 Mc/s) nous avons pu déterminer une valeur approchée des structures hyperfines du niveau 6^3F_4. Nous avons admis pour ce calcul un couplage I. J. parfait et nous avons négligé l'influence de la structure fine des niveaux 6^3F_4 ainsi que, dans le cas de l'isotope 201, du moment nuclaire quadrupolaire.

Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant. Dans le cas des isotopes 199 et 201, le rapport signal/bruit des différentes résonances est faible, la précision des déterminations est parfois médiocre. Certaines résonances ne sont pas décelables.

Expériences sur le sodium. — Les raies issues des niveaux ^2S et ^2P ne semblent pas polarisées : nous n'avons décelé aucune résonance.

2° Sur l'ensemble des raies $4^2D \rightarrow 3^2P$ (5688 et 5682 Å) nous avons étudié une résonance correspondant aux facteur de Landé $g = 1,2$ que nous attribuons au niveau $4^2D_{5/2}$.

3° Sur l'ensemble des raies $5^2D \rightarrow 3^2P$ (4983 et 4978 Å) nous avons étudié deux résonances aux facteurs de Landé $g = 0,8$ et $g = 1,2$ que nous attribuons respectivement aux niveaux $5^2D_{3/2}$ et $5^2D_{5/2}$.

Ces résonances apparaissent aux emplacements correspondant aux facteurs de Landé théorique g_J (fréquence du champ oscillant : 25 Mc/s) ce qui laisse supposer un découplage hyperfin total dans ces conditions.

Des mesures approchées conduisent aux durées de vie approximatives

$$4^2D_{\frac{5}{2}} \quad \tau \# 5.10^{-8}\,s, \qquad 5^2D_{\frac{5}{2}} \quad \tau \# 2.10^{-7}\,s.$$

Des expériences en cours vont préciser ces points. En particulier nous espérons obtenir la structure hyperfine de ces niveaux en opérant en champ magnétique très faible.

Isotopes pairs.

Niveau.	Durée de vie (s).	g_J théorique.	g_J expérimental.
6^3F_4	$4{,}50 \pm 0{,}15.10^{-7}$	1,25	$1{,}2477 \pm 0{,}0004$
X^3P_2	$2{,}10 \pm 0{,}08.10^{-7}$	1,5	$1{,}4402 \pm 0{,}0007$
$^1D_2$	$1{,}5 \pm 0{,}3 .10^{-6}$	1	$1{,}1203 \pm 0{,}0003$

Isotope 199.

Niveau.	F.	g expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ expérimental.	$\frac{g_F}{g_J}$ théorique.	Structure hyperfine (Mc/s).
6^3F_4	9/2	$1{,}082 \pm 0{,}0005$	$0{,}8887 \pm 0{,}0003$	0,8888...	$5\,850 \pm 200$
	7/2	$1{,}3850 \pm 0{,}0005$	$1{,}1113 \pm 0{,}0003$	1,1111...	
$^3P_2$	5/2	$1{,}15 \pm 0{,}0005$	$0{,}7995 \pm 0{,}0008$	0,8	–
	3/2	–	–	1,2	
$^1D_2$	5/2	$0{,}902 \pm 0{,}005$	$0{,}805 \pm 0{,}01$	1,2	–
	3/2	$1{,}34 \pm 0{,}01$	$1{,}198 \pm 0{,}01$	0,8	

Isotope 201.

6^3F_4	11/2	$0{,}9051 \pm 0{,}0005$	$0{,}7268 \pm 0{,}0005$	0,7272	$2\,860 \pm 50$
	9/2	$1{,}0237 \pm 0{,}001$	$0{,}8280 \pm 0{,}0005$	0,8282	$2\,340 \pm 50$
	7/2	–	–	1,01587	$1\,820 \pm 50$
	5/2	$1{,}781 \pm 0{,}0015$	$1{,}4290 \pm 0{,}001$	1,4285	

En résumé cette méthode complète la méthode de double résonance ([5]) en permettant l'étude de niveaux dont la durée de vie est supérieure à 5.10^{-8} s et qui peuvent être étudiés avec des amplitudes modérées du champ de radiofréquence. L'étude des niveaux à durée de vie plus courte est difficile, car un champ de radiofréquence trop intense perturbe sérieusement les trajectoires électroniques. D'autres éléments pourront être étudiés par cette méthode, en particulier les gaz inertes.

(1) SKINNER, *Proc. Roy. Soc.*, A, **112**, 1926, p. 642.
(2) SKINNER et APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, **117**, 1928, p. 224.
(3) J.-C. PEBAY-PEYROULA, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 57.
(4) J.-C. PEBAY-PEYROULA, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 840.
(5) J. BROSSEL, *Ann. Phys.*, **7**, 1952, p. 622.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure 24, rue Lhomond, Paris 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le polonium 210 comme étalon de rayonnement γ.* Note de Mme **Geneviève Bastin-Scoffier** et M. **Robert J. Walen**, présentée par M. Francis Perrin.

Divers auteurs ont proposé d'utiliser le ^{210}Po émetteur α comme étalon de rayonnement γ.

Le ^{210}Po émet un groupe principal de rayons α d'énergie 5 305 keV (1) et un groupe de structure fine, de très faible intensité, correspondant au premier niveau excité de ^{206}Pb. Le polonium est ainsi un émetteur γ pratiquement monoénergétique, si l'on fait abstraction des rayonnements X d'autoionisation d'énergie beaucoup plus faible, faciles à discriminer.

Les avantages du polonium comme étalon sont :

— émetteur sans descendant radioactif;

— période assez grande et connue avec précision (138,4 j) (2);

— énergie γ très bien déterminée à partir du spectre de conversion du du ^{206}Bi (3) = 803,3 keV;

— coefficient de conversion total faible, de l'ordre de 10^{-2} et dont les erreurs de détermination influent assez peu sur l'intensité absolue γ;

— faible intensité γ, ce qui permet, pour une source d'intensité adaptée aux besoins de la spectrométrie γ, d'effectuer les mesures de la quantité de polonium par calorimétrie (rapport des dégagements d'énergie α/γ d'à peu près 635 000);

— élément très abondant en tant que sous-produit de la purification des minerais d'uranium, facile à extraire, à purifier, et à déposer sous forme concentrée.

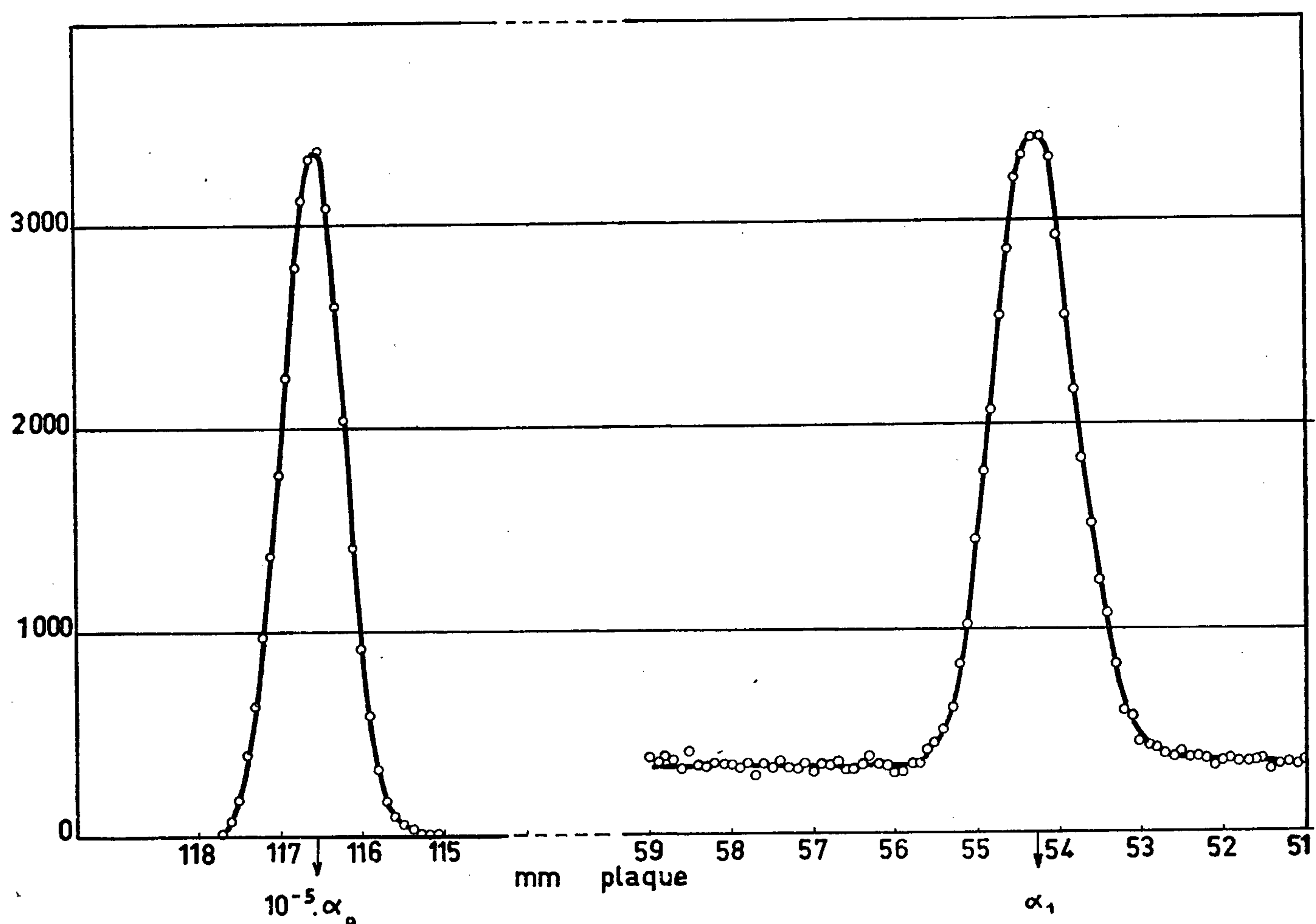
Seul le rapport d'embranchement du groupe de structure fine α n'est pas connu avec une précision satisfaisante, ce groupe n'ayant pas encore été mis en évidence et les mesures ayant toutes été faites par la voie indirecte du rayonnement γ, donc par rapport à d'autres étalons. Les dernières déterminations expérimentales du rapport γ/α, résumées dans (4) et (5), s'étalent entre 1,2 et $1,8.10^{-5}$. Afin de préciser sans ambiguïté le rapport d'embranchement, nous avons repris l'étude du spectre magnétique α du polonium en utilisant des techniques précédemment mises au point pour obtenir un fond très faible (6). Le dispositif (géométrie, champ, échelle d'énergie) était identique à celui utilisé dans un travail sur les structures fines de la famille du radium (7). La figure 1 montre le spectre obtenu avec une source de 110 μC, la ligne la plus faible (α_1) étant comptée sur une pose de 10 jours et la ligne principale (α_0) déduite d'une pose de 15 s. Avant et après l'expérience, des mesures d'intensité par compteur à scintillations ont montré qu'il n'y a pas eu de perte notable de matière active de la source. Les corrections d'angle solide, de centre de gravité

et de décroissance étant effectuées, on trouve

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{\gamma}{\alpha}(1 + \Sigma\alpha_c) = 1{,}07.10^{-5} \pm 2\ \% \qquad (\alpha_c,\ \text{coefficient de conversion interne}),$$

$$E_\gamma = \Delta E_\alpha \frac{210}{206} = 802\ \text{keV}.$$

Les ± 2 % se partagent en : statistique, 0,7 % ; incertitude d'angle solide, 0,5 %, et imprécision sur la pose de 15 s, 1 %. L'énergie est en bon accord avec la détermination plus précise par électrons de conversion [803,3 keV ([3])],



l'écart pouvant provenir de ce que les deux lignes ont été comptées sur deux plaques différentes. La plaque intense n'a pas été dépouillée en dehors des régions utiles, mais un examen visuel montre qu'il n'y a pas d'autres raies de structure fine d'intensité relative supérieure à 2.10^{-6} au-delà de α_1.

Pour connaître le rapport γ/α, nous avons utilisé les coefficients de conversion interne du γ^{803} de ^{206}Pb, établis à partir de la spectrographie du ^{206}Bi [([3]) et ([8])] où ce rayonnement a une intensité de 100 %. Les déterminations utilisant le rayonnement X_K de ^{206}Pb provenant du ^{210}Po sont *à priori* grevées de l'incertitude sur la fraction de rayons X dûe à l'ionisation interne qui paraît prépondérante. Avec $\Sigma\alpha_c = 1{,}2.10^{-2}$ on trouve

$$\frac{\gamma}{\alpha} = 1{,}06.10^{-5} \pm 2\ \%.$$

(1) F. A. WHITE, F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, R. P. SCHUMAN et J. R. HUIZENGA, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 437.
(2) D. C. GINNINGS, A. F. BALL et D. T. VIER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 50, 1953, p. 75.
(3) D. E. ALBURGER et M. H. L. PRYCE, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1482.
(4) N. S. SHIMANSKAIA, *J. E. T. P.*, 4, 1957, p. 65.
(5) R. W. HAYWARD, D. D. HOPPES et W. B. MANN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 54, 1955, p. 47.
(6) G. BASTIN-SCOFFIER et R. WALEN, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 527.
(7) R. WALEN et G. BASTIN-SCOFFIER, *C. R. du C. I. P. N.*, Paris, 1958, (sous presse).
(8) T. NOVAKOV, S. HULTBERG et B. ANDERSON, *Ark. Fys.*, 13, 1958, p. 117.

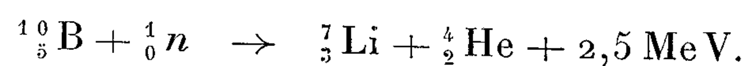
NEUTRONIQUE. — *Modifications par irradiation aux neutrons thermiques du poids spécifique et du module d'élasticité d'un verre borosilicaté.* Note de M. **JEAN PAYMAL**, Mlle **MICHELINE BONNAUD** et M. **PIERRE LE CLERC**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'irradiation d'un verre borosilicaté par les neutrons thermiques provoque une augmentation de 2 % du poids spécifique et de 4 % du module d'élasticité. L'observation de la guérison thermique des modifications ainsi obtenues fournit une intéressante possibilité d'étude du verre.

W. Primak (1), C. D. Bopp et R. L. Towns (2), R. Truell, J. de Klerck et P. W. Lévy (3) ont signalé des modifications sous l'influence d'irradiation dans un réacteur nucléaire, de certaines propriétés physiques de différents verres. Nous avons cherché à préciser l'importance, en fonction de la dose de neutrons thermiques reçue, des modifications de poids spécifique et de module d'élasticité d'un verre borosilicaté (verre Pyrex) ainsi que l'évolution de ces modifications au cours de traitements thermiques.

Le verre étudié répond à l'analyse pondérale centésimale suivante : SiO_2, 80,2; B_2O_3, 12,9; Al_2O_3, 2,2; Na_2O, 3,4; K_2O, 1,2; divers, 0,1.

Les échantillons ont été exposés dans les canaux d'irradiation du réacteur nucléaire EL 2 à l'action des différents rayonnements qui y règnent; la principale origine des modifications des propriétés envisagées ici est la réaction (n, α) des neutrons thermiques sur le bore contenu dans le verre (1)



$${}^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He + 2,5\ MeV.$$

Les noyaux de lithium et d'hélium projetés par cette réaction déplacent un certain nombre des atomes du verre dont, par suite, la structure et les propriétés se trouvent modifiées.

Il y a lieu d'utiliser des échantillons de petites dimensions de façon que la dépression du flux neutronique dans l'échantillon soit suffisamment

petite pour pouvoir être négligée et que l'échauffement des échantillons soit minime.

En effet, le bore 10 ayant une grande section de capture pour les neutrons, absorbe ceux-ci et réduit la valeur du flux particulièrement à cœur des échantillons. Les modifications étant fonction de la dose de neutrons reçue, il en résulterait un corps hétérogène si l'on choisissait des échantillons trop gros.

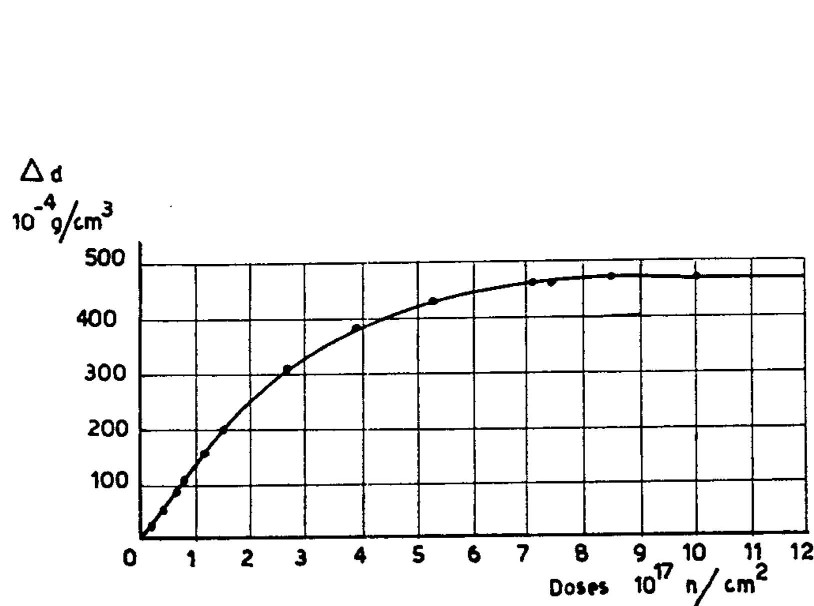


Fig. 1.

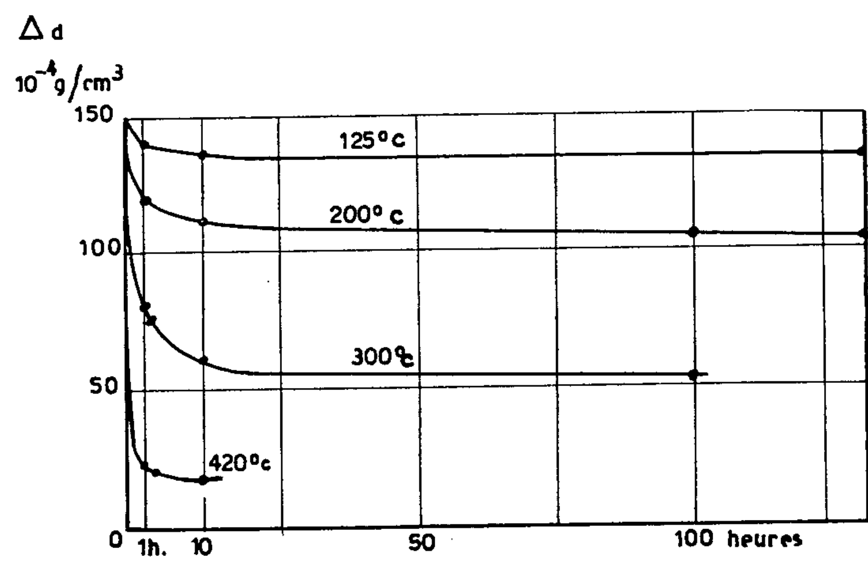


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de poids spécifique du verre Pyrex en fonction de la dose de neutrons thermiques.

Fig. 2. — Évolution par traitement thermique du poids spécifique du Pyrex irradié en fonction de la durée du séjour à différentes températures.

Par ailleurs, la température à laquelle se trouvent les échantillons en cours d'irradiation a une influence sur l'importance finale des modifications induites. Les réactions (n, α), en particulier, dissipent une énergie importante sous forme de chaleur; l'échauffement des échantillons est d'autant plus important que les dimensions de ces échantillons sont plus grandes et que le flux est plus intense. Aussi les irradiations ont-elles été effectuées dans des flux égaux ou inférieurs à 10^{12} n th/cm^2 s. La température atteinte par les échantillons dans le réacteur a été de 60-70°.

1. *Poids spécifique.* — Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un densimètre à immersion. La valeur initiale de $2{,}229 \pm 0{,}001$ g/cm^3 du poids spécifique augmente avec la dose jusqu'à un palier assez long et diminue légèrement ensuite pour les très fortes irradiations. Dans le cas d'un échantillon parallélipipédique de dimensions $0{,}1 \times 0{,}2 \times 0{,}2$ cm, la modification (*fig.* 1) du poids spécifique est de $+ 0{,}045$ g/cm^3, ce qui représente une augmentation relative de 2 %.

Si les échantillons sont, après irradiation, portés à des températures de quelques centaines de degrés, on constate une atténuation des modifications induites par l'irradiation. Cette atténuation tend vers un palier

pour chaque température de traitement (*fig.* 2), ce qui laisserait supposer que les atomes déplacés possèdent des niveaux d'énergie différents.

2. *Module d'élasticité.* — Les mesures ont été effectuées par ultrasons ([5]) à partir du phénomène de résonance d'un barreau cylindrique de diamètre 0,26 cm et de longueur 5 cm. La valeur initiale du module (6 400 kg/mm²)

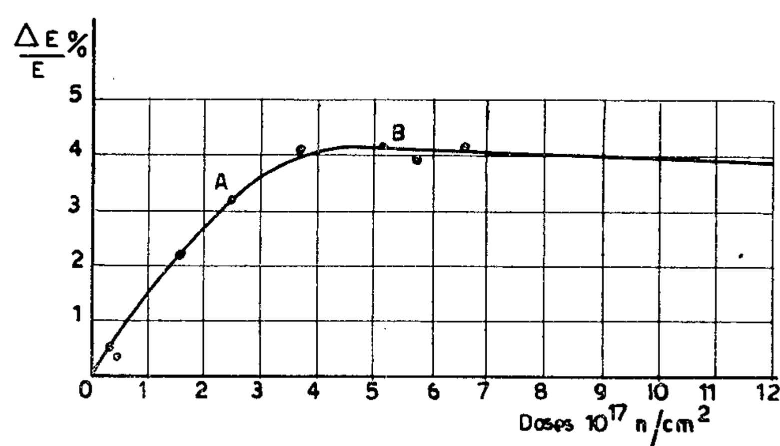


Fig. 3.

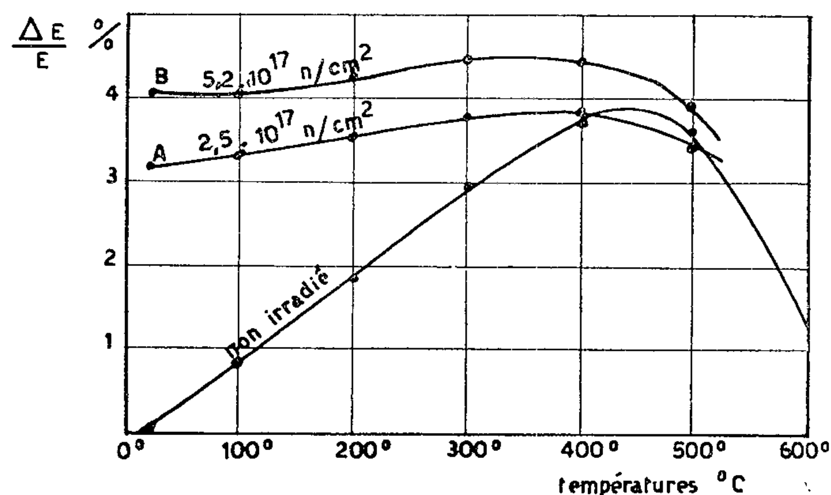


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du module d'élasticité du verre Pyrex en fonction de la dose de neutrons thermiques.

Fig. 4. — Évolution en fonction de la température du module avant et après irradiation.

augmente avec la dose jusqu'à un maximum auquel correspond une modification de 4,1 % qui est atteinte pour une irradiation de 5.10^{17} n/cm² (*fig.* 3).

L'atténuation, pour une élévation de la température à une vitesse de 2°/mn, de la modification obtenue par irradiation semble progressive (*fig.* 4). Elle est complète vers 550°. On retrouve alors la valeur initiale du module.

([1]) W. PRIMAK, *A. N. L.*, 4952, 4 mars 1953, p. 9.

([2]) C. D. BOPP et R. L. TOWNS, *Radiation Stability of Ceramic Materials* (*O. N. R. L.*, **2188**, août 1956, p. 31).

([3]) R. TRUELL, J. DE KLERCK et P. W. LÉVY, *J. Appl. Phys.*, février 1958, p. 225.

([4]) S. GLASSTONE et MILTON C. EDLUND, *The Elements of Nuclear Reactor Theory*, p. 42 (6e éd.).

([5]) G. MAYER et J. GIJON, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 704-706.

(*Service des Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Polarisation dynamique des noyaux du silicium* 29 *dans le silicium à* 4,2°K. Note (*) de MM. **ANATOLE ABRAGAM, JEAN COMBRISSON** et **IONEL SOLOMON**, transmise par M. Francis Perrin.

La polarisation dynamique des noyaux de ^{29}Si dans le silicium a été étudiée à la température de l'hélium liquide. L' « effet solide » obtenu, distinct de l'effet Overhauser, est décrit.

Les expériences décrites dans une Note précédente ([1]) ont été étendues aux températures de l'hélium liquide. Dans une première expérience qualitative, un échantillon de silicium dopé au phosphore (concentration d'environ 5.10^{16} atomes de P par centimètre cube), dont le spectre de résonance électronique à 4,2°K est représenté sur la figure 1, a été irradié dans une cavité résonante au moyen d'un klystron fournissant une puissance de 200 mW à une fréquence de 9 200 MHz. Cette cavité était placée dans un champ $H_0 = 3\,300$ gauss. Après

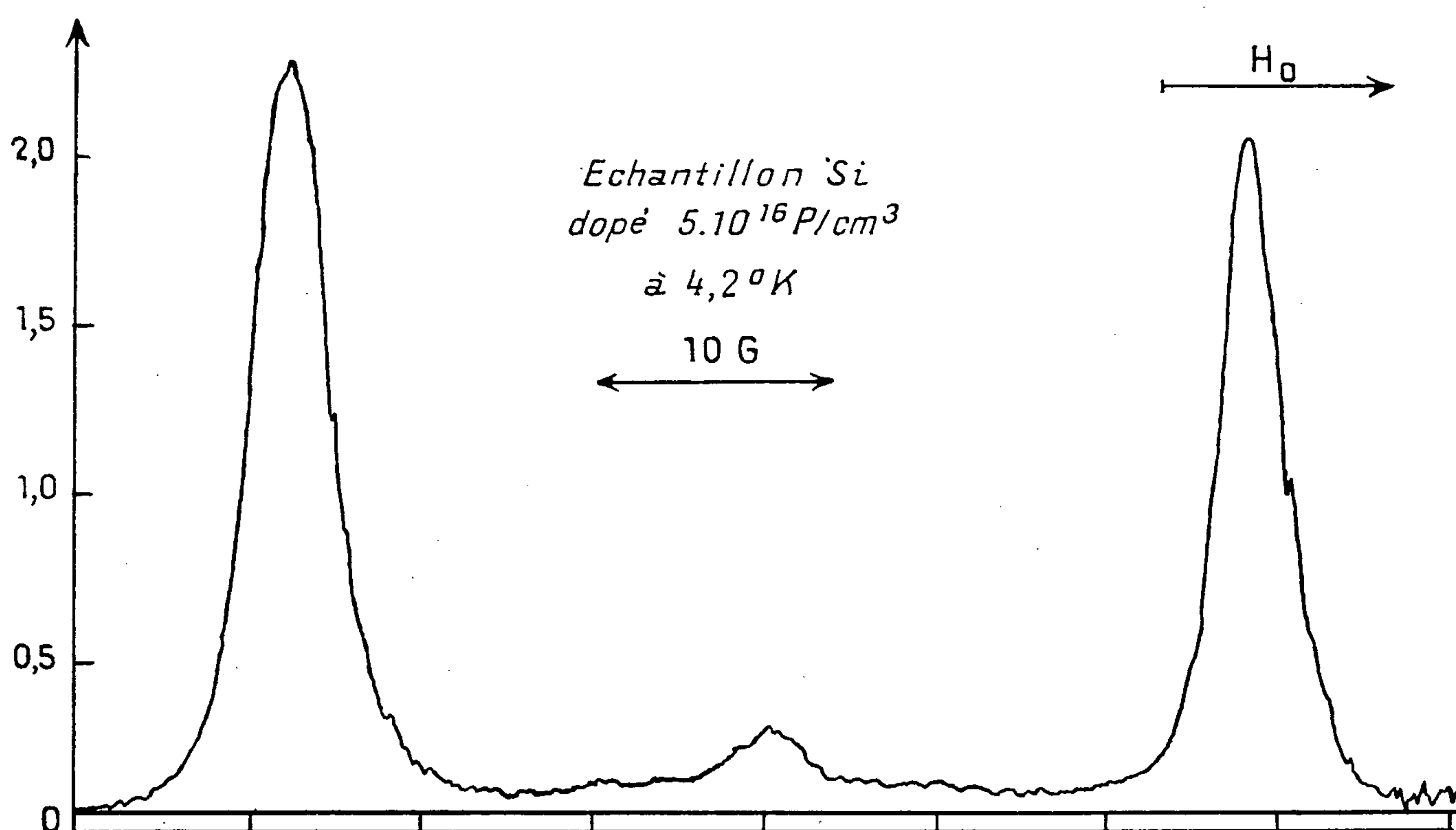


Fig. 1. — Résonance électronique du silicium dopé au phosphore.

irradiation de 1 h, l'échantillon retiré de la cavité et placé, à température ordinaire, dans un spectromètre à résonance nucléaire selon une technique déjà décrite ([1]) a présenté une polarisation nucléaire importante du ^{29}Si : le signal obtenu a été 120 fois le signal acquis dans une expérience identique où aucune puissance U. H. F. n'était envoyée dans la cavité.

Pour une étude quantitative un dispositif permettant d'observer la polarisation nucléaire de l'échantillon *in situ* a été réalisé. Il sera décrit en détail dans une autre publication ([2]).

Le temps de relaxation T_1 du ^{29}Si à 4,2°K a pu être estimé en donnant à l'échantillon une polarisation nucléaire dynamique beaucoup plus grande que la polarisation naturelle S_0 puis en étudiant la décroissance du signal en fonction du temps. On a ainsi pu obtenir $T_1 \simeq 18$ h. La polarisation d'équilibre S_0 a été estimée en observant la valeur du signal naturel $s(t)$ au bout d'un temps $t \ll T_1$ et en calculant $S_0 = [s(t)/t]T_1$. La valeur ainsi trouvée n'est pas, vu la précision expérimentale, en contradiction avec celle déduite

de mesures à l'air liquide : $S_0 = S'_0 . 77/4,2$ où S'_0 est la polarisation d'équilibre à l'air liquide atteinte en 30 mn.

Les résultats d'une série d'expériences de polarisation dynamique à 4,2°K sont représentés sur la figure 2 où l'on a porté en abscisses le champ H_0 où se faisait l'irradiation U. H. F. (à 9300 MHz) et en ordonnées la polarisation nucléaire dynamique (en unités arbitraires) après une irradiation de 5 mn.

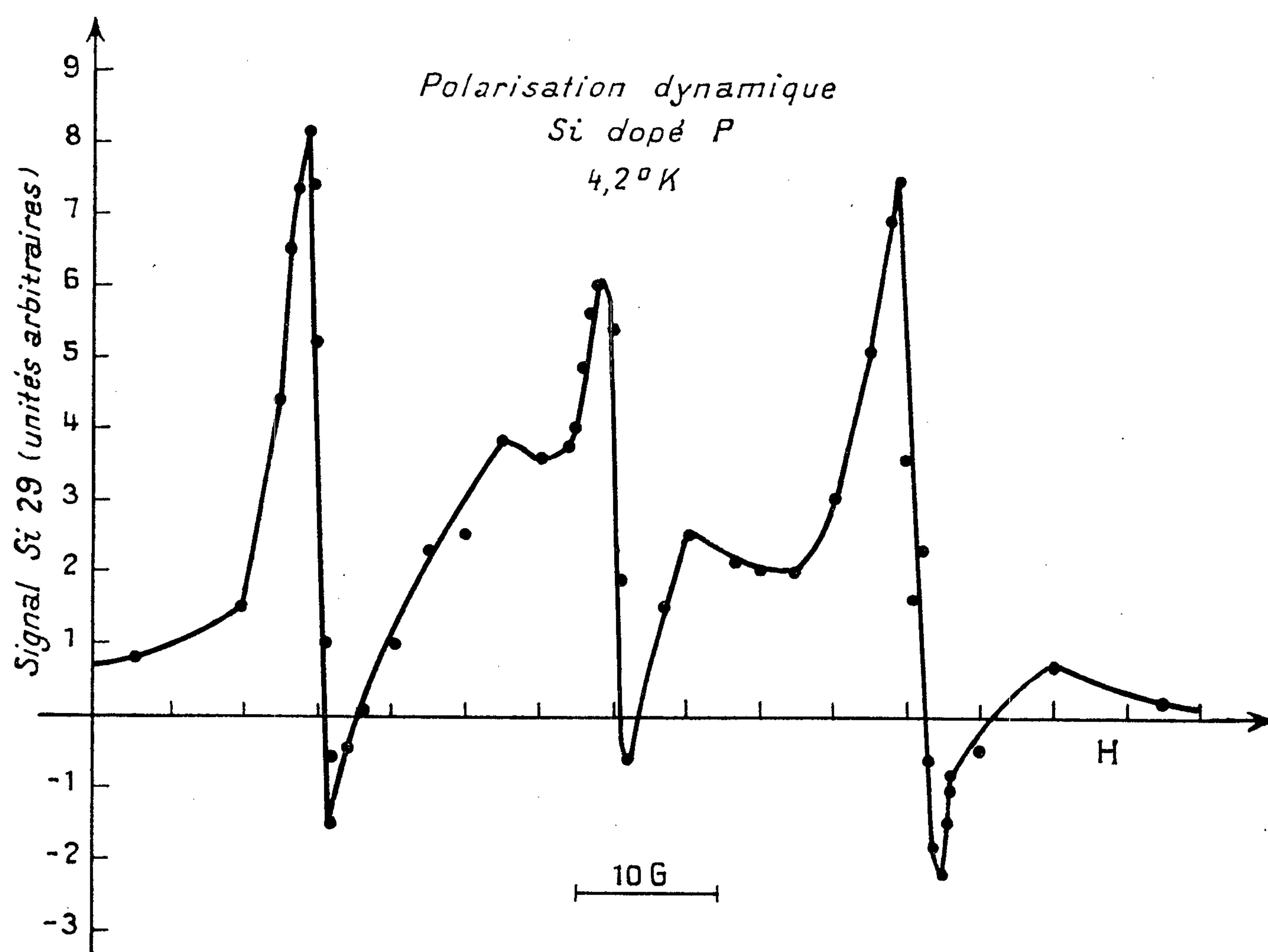


Fig. 2. — Effet de polarisation dynamique.

Le signe + correspond à des polarisations dynamiques opposées à la polarisation naturelle. Il est clair, d'après la forme de la courbe, que la polarisation observée est essentiellement due non à un effet Overhauser mais à « l'effet solide » décrit précédemment ([3]).

Nous interprétons les pics centraux de la courbe 2 comme la contribution d'amas de deux atomes de phosphore voisins, ils correspondent au petit pic central sur la courbe 1.

L'interprétation de la polarisation dynamique comme un « effet solide » distinct de l'effet Overhauser est confirmée par la durée du temps de polarisation dynamique $T'_1 \simeq 3$ h bien inférieur au temps T_1.

La polarisation dynamique maximum observée après 2 h d'irradiation et

pour une dissipation de puissance U.H.F. de 200 mW dans la cavité ($Q = 2000$) est 30 fois la polarisation d'équilibre naturelle correspondant à une température de spins nucléaires à 3 000 gauss de — 0,14° K environ. Les raisons pour lesquelles l'accroissement théorique $\mu_e/\mu_{Si} = 3500$ n'est pas atteint ainsi qu'une interprétation théorique plus complète des résultats seront discutées ultérieurement.

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) A. ABRAGAM, J. COMBRISSON et I. SOLOMON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1035.
(2) *J. Phys. Rad.*, (sous presse).
(3) A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante d'équilibre isotopique eau-hydrogène sélénié.* Note (*) de Mlle **DANIÈLE MARX**, transmise par M. Francis Perrin.

Principe. — L'équilibre isotopique du deutérium entre l'eau et l'hydrogène sulfuré est, on le sait, à la base de la principale méthode actuellement mise en œuvre pour la production industrielle d'eau lourde. La constante d'équilibre de cette réaction, étudiée par ailleurs par de nombreux auteurs, ayant été déterminée récemment avec une précision accrue (1), (2), il était intéressant d'étendre notre connaissance de cette constante aux hydracides des autres éléments de la même famille. Nous avons donc étudié l'équilibre isotopique



$$SeH_2 + HDO_{liq} \rightleftharpoons SeHD + H_2O_{liq}.$$

Cette réaction procède par simple contact des réactifs, avec une grande rapidité.

La thermodynamique statistique donne, pour la constante d'équilibre K, en phase gazeuse, l'expression

$$K = \frac{Z_{HDO}}{Z_{H_2O}} \frac{Z_{H_2Se}}{Z_{HDSe}} e^{\frac{W}{T}},$$

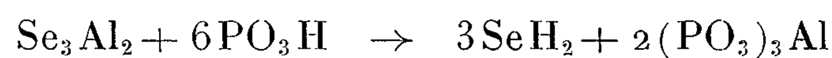
W étant une constante et Z étant les fonctions de partition des molécules, évaluées en considérant l'état fondamental comme état d'énergie zéro.

Nous avons calculé les fonctions de partition Z à partir des données spectroscopiques de rotation et de vibration (3), (4).

Les résultats expérimentaux donnent la constante d'équilibre k en phase liquide. Celle-ci est reliée à la constante K par la relation $k = hK$, h étant la constante d'équilibre isotopique eau liquide-eau vapeur qui est connue avec une précision suffisante (5).

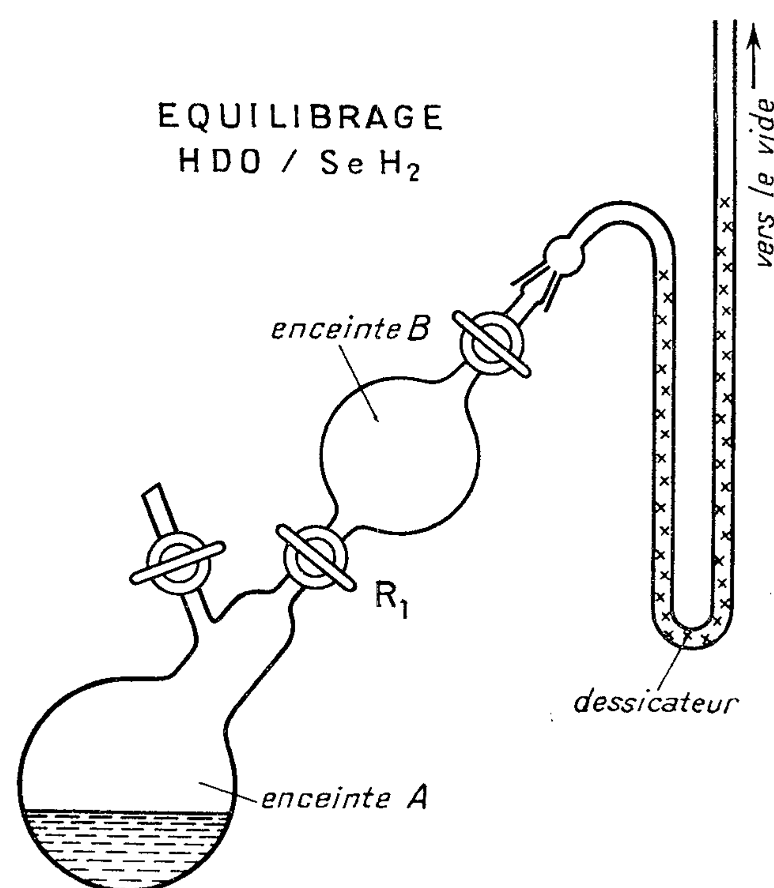
Les résultats expérimentaux permettent donc de déterminer la constante W. Connaissant W, il est ensuite facile de tabuler k et K en fonction de la température.

Étude expérimentale. — Nous avons obtenu SeH_2, pur et sec, en faisant l'attaque du séléniure d'aluminium par l'acide métaphosphorique ([6]), ([7]),



$$Se_3Al_2 + 6PO_3H \rightarrow 3SeH_2 + 2(PO_3)_3Al$$

L'hydrogène sélénié est instable à la lumière et se décompose en H_2 et Se rapidement. Il convient donc de le conserver à l'obscurité totale.



L'appareillage utilisé est essentiellement composé d'une enceinte réactionnelle A, d'une enceinte B servant à l'échantillonnage, et d'un dessiccateur contenant de l'anhydrone (perchlorate de magnésium anhydre), plongés dans un thermostat et reliés à la ligne à vide (voir *figure*).

Quand l'équilibre est réalisé dans A, le vide étant fait dans B, il suffit d'ouvrir R_1, un court instant, pour prélever un échantillon de phase vapeur.

L'hydrogène sélénié est recueilli à la température de l'azote liquide, après s'être débarrassé de la vapeur d'eau sur le desséchant.

Le SeH_2 ayant été équilibré avec DHO, est réduit à l'état d'hydrogène sur un four à uranium à 700° C ([8]).

Cet hydrogène est ensuite analysé isotopiquement par un spectromètre de masse spécialement conçu pour les hydrogènes faiblement deutérés.

Nous avons ainsi $c =$ concentration en D du SeH_2 à l'équilibre.

C étant la concentration en D de l'eau à l'équilibre, nous pouvons

écrire en première approximation $k = C/c$, C et c étant très petits, dans le cas qui nous intéresse (de l'ordre de 250.10^{-6} et 110.10^{-6}).

De plus, étant donné le nombre d'atomes de D dans l'eau en regard de celui du SeH_2, on peut considérer que le titre de l'eau, à l'équilibre, n'a pas varié par rapport au titre initial C_0. Nous aurons donc simplement la formule $k = C_0/c$.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants :

t(°C).	k_{exp}.	h.	K_{exp}.
3,8	3,097	1,100	2,815
14	2,952	1,087	2,716
25	2,810	1,074	2,616
37	2,673	1,063	2,514
50	2,550	1,053	2,422
64	2,425	1,043	2,325
79,3	2,317	1,035	2,238

Résultats obtenus :

Table des valeurs de K *et* k
déterminées par la méthode semi-expérimentale exposée ci-dessus.

t(°C).	Log h.	Log K.	Log k.	h.	K.	k.
0	0,0432	0,4777	0,5009	1,105	2,868	3,169
10	0,0379	0,4407	0,4786	1,091	2,758	3,010
20	0,0333	0,4248	0,4581	1,030	2,660	2,872
30	0,0292	0,4100	0,4392	1,069	2,571	2,749
40	0,0256	0,3962	0,4218	1,061	2,490	2,641
50	0,0224	0,3832	0,4056	1,053	2,417	2.545
60	0,0196	0,3710	0,3906	1,046	2,350	2,458
70	0,0171	0,3595	0,3766	1,040	2,288	2,380
80	0,0148	0,3487	0,3635	1,035	2,232	2,310
90	0,0129	0,3384	0,3513	1,030	2,180	2,245
100	0,0111	0,3287	0,3398	1,026	2,132	2,187

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) ROTH, STOULS, DIRIAN, LAZARD et NIEF, *Production d'eau lourde en France* (15/P/1261, Conférence de Genève, 1958).

(2) GRANDCOLLOT et MARX, *C. E. A.*, Travaux non publiés.

(3) A. P. ALTSHULLER, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 61, 4, 1957, p. 509.

(4) BENEDICT, GAXLAR et PLYLER, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 24, 1956, p. 1136.

(5) MILES et MENZIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1068.

(6) FONZES-DIACON et FORCRAUD, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 1209.

(7) C. W. BILLS et A. R. RONZIO, *A. E. C. U.*, 619, 55-1-293.

(8) G. BIGELEISEN, M. L. PELMAN et H. C. PROSSER, *Anal. Chem. U. S. A.*, 24, 1952, p. 1356.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude magnétique du système cérium-hydrogène; influence d'impuretés de fer. Essai d'interprétation.* Note (*) de M. **Halim J. Albany**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude magnétique du système cérium-hydrogène a été effectuée à la température ambiante; les susceptibilités ont été mesurées par la méthode de Gouy, au moyen d'une balance de Pascal (1). Un porte-échantillon spécialement conçu pour une telle étude permet d'effectuer des additions successives d'hydrogène sur l'échantillon métallique façonné en forme de lame. Des mesures magnétiques sont faites après chaque absorption, en sorte qu'il est possible de suivre, pour un même échantillon, la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration en hydrogène. Dans le domaine Ce-CeH_2 environ, l'absorption de l'hydrogène est réalisée vers 350° C et à des températures moins élevées pour des taux d'hydruration supérieurs. Après chaque absorption, l'échantillon hydruré est maintenu, pendant une vingtaine d'heures, à la température à laquelle celle-ci a lieu; il est ensuite ramené progressivement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons métalliques, provenant de blocs de cérium d'origines différentes, renferment des quantités de fer variant entre 0,3 et 0,005 %. Les lames ont les dimensions suivantes : longueur, 45 mm; largeur, 1,3 à 2 mm; épaisseur, 0,08 à 0,15 mm. En vue d'éviter l'effrittement des lames ou leur rupture aux endroits où elles présenteraient des tensions, il est nécessaire de procéder, après recuit, à des additions limitées d'hydrogène.

Les échantillons de cérium utilisés dans cette série d'expériences présentent une susceptibilité spécifique : $\chi_s = (17,0 \pm 0,1).10^{-6}$, en bon accord avec les valeurs publiées par d'autres auteurs (2). Jusqu'à un taux d'hydruration qui, dans les différentes expériences effectuées, ne s'est jamais trouvé inférieur à 1 at. H/at. Ce et qui peut approcher sensiblement 1,95 at. H/at. Ce, la susceptibilité paramagnétique n'a pas présenté, aux erreurs d'expériences près, de variations sensibles. Au-delà de cette teneur, une anomalie ferromagnétique a été observée; ainsi pour un échantillon renfermant 0,29 % de fer (3), la susceptibilité augmente fortement avec la concentration en hydrogène, jusqu'à atteindre, au voisinage de CeH_2, une valeur trois fois plus grande que celle du métal, le caractère ferromagnétique du système s'accentuant parallèlement. Au-delà de CeH_2 et jusqu'à $CeH_{2,6}$ environ, la susceptibilité apparente ne subit plus de variations significatives et le caractère ferromagnétique du système demeure alors inchangé. Pour un échantillon renfermant une quantité de fer nettement plus faible (0,005 %), l'anomalie ferromagnétique est peu marquée; elle s'est manifestée vers le taux de 1,92 at. H/at. Ce.

Il apparaît que le fer, à l'état d'impuretés, initialement combiné au cérium ou dissous dans la masse, et ayant, de ce fait, perdu son caractère ferromagnétique, peut précipiter au cours de l'hydruration en formant des inclusions ferromagnétiques. Le phénomène présente d'ailleurs un caractère de réversibilité : une désorption d'hydrogène jusqu'à un taux inférieur à 2 at. H/at. Ce provoque à la fois un abaissement de la susceptibilité et une diminution du caractère ferromagnétique; ce qui laisse supposer une redistribution des atomes de fer dans la masse ou leur éventuelle recombinaison avec le cérium. Un phénomène analogue a été signalé pour le système zirconium-hydrogène ([4]).

Comme j'ai pu le constater par ailleurs, la composition à laquelle apparaît l'anomalie est variable et dépend des traitements thermiques auxquels sont soumis les échantillons. Pour certains de ces derniers, le maintien à 400° C du système pour lequel le ferromagnétisme vient de se manifester permet de faire disparaître celui-ci. Toutefois, cette anomalie ne peut être évitée dans le domaine $CeH_{1,9}$-CeH_2. De telles observations impliquent d'une part la possibilité de diffusion du fer vers les zones non hydrurées de l'échantillon, d'autre part que la précipitation devient inévitable lorsque toute la masse du métal est touchée par l'hydrogène. De toutes manières, la précipitation prend fin, quelle que soit la composition à partir de laquelle elle commence à se manifester, pour un taux d'hydruration de 2 at. H/at. Ce; au-delà de cette composition, qui se situe au voisinage de la limite supérieure du palier de l'isotherme, le caractère ferromagnétique reste stable. Une telle constatation implique la formation, souvent envisagée, d'un composé défini CeH_2.

Dans l'intervalle Ce-$CeH_{1,9}$, intervalle devant sans doute s'étendre jusqu'à CeH_2 environ pour des échantillons exempts de fer, le système cérium-hydrogène présente sensiblement la même susceptibilité que le cérium métallique. Au-delà de CeH_2, ni la composante ferromagnétique, ni la composante paramagnétique de la susceptibilité apparente ne subissent de variations significatives; compte tenu du décalage résultant de l'anomalie ferromagnétique, ceci conduit à penser que, dans ce domaine de compositions, la susceptibilité paramagnétique serait sensiblement la même que celle observée dans le premier intervalle. On peut donc en conclure que « la couche $4f$ » telle qu'elle se présente dans le cérium métallique ne serait pas modifiée notablement par l'absorption de l'hydrogène, et en conséquence, ne contribuerait pas directement à la liaison hydrogène-métal.

L'éventualité d'un caractère prédominant ionique des liaisons cérium-hydrogène peut être envisagée, Libowitz et Gibb ([5]) ont comparé les rayons de l'ion H^- dans différents composés du type MH_2, où M est un métal de transition et, en particulier, un métal de terres rares; l'accord

satisfaisant obtenu entre ces valeurs (rayon de l'ion H^-, 1,29 ± 0,05 Å) a conduit ces auteurs à appuyer, pour ces composés, l'hypothèse d'une liaison hydrogène-métal du type ionique. Par ailleurs, le composé CeH_2, où l'hydrogène occupe les sites tétraédriques, présente par rapport au cérium un réseau dilaté (6).

Il y a lieu dans cette hypothèse d'admettre que l'affaiblissement de la liaison métallique résulte de la formation de la liaison ionique hydrogène-métal. Sur les trois électrons 5 *d* et 6 *s* du cérium, deux participeraient ainsi à la liaison métal-hydrogène; le troisième électron ne contribuerait que faiblement à la liaison métallique, donnant ainsi à ce composé son caractère semi-métallique, la fraction restante de cet électron participant à la bande de conduction.

Pour les compositions supérieures à CeH_2, le réseau subit une contraction. Dans ce système auquel on a attribué le caractère d'une « solution solide » d'hydrogène dans le composé CeH_2, l'hydrogène occupe les sites octaédriques (6); cet hydrogène est susceptible également de présenter un caractère ionique, ce qui expliquerait la perte quasi totale du caractère métallique.

Ces observations sont à rapprocher des conclusions de Stalinski (7) sur les propriétés électriques et magnétiques du système lanthane-hydrogène.

Parallèlement à ces considérations, il y a lieu d'envisager, tout particulièrement pour les compositions élevées, l'importance prise par la formation de défauts et l'influence de ces derniers sur le taux d'absorption (8).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) A. Pacault, *Thèse*, Paris, 1946.
(2) F. Trombe et M. Foëx, et autres références, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 417.
(3) Cérium de la Société des Terres Rares.
(4) J. Fitzwilliam, A. Kaufmann et C. Squire, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 678.
(5) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, Jr., *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 510.
(6) C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. Hellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.
(7) B. Stalinski, *Bull. Acad. pol. Sc.*, 5, 1957, p. 997 et 1001.
(8) A. L. G. Rees, *Trans. Faraday, Soc.*, 50, 1954, p. 335.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chimisorption du cyanogène sur les gels de silice.*

Note de Mme **Jacqueline Gallard-Hasid**, MM. **Henri James** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Pascal.

On a pu mettre en évidence l'absorption chimique à haute température du cyanogène sur les gels de silice. La chimisorption du cyanogène est suivie d'une polymérisation de C_2N_2 aux températures inférieures à 650°C, tandis qu'entre 650 et 900°C se produit une réaction chimique de réduction de la silice.

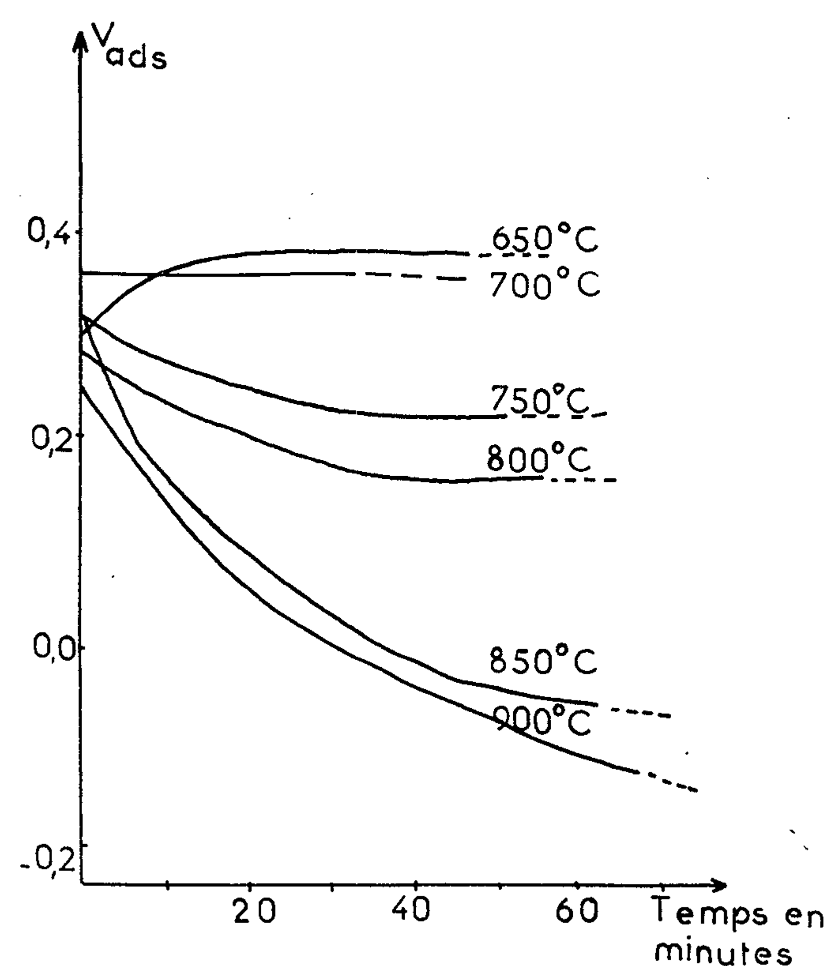
L'étude de l'oxydation du cyanogène par les gels de silice à haute température [1] et la recherche du mécanisme de cette réaction [2] nous ont conduit à étudier la chimisorption de ce gaz sur la silice.

On sait que le cyanogène, sous l'action de divers facteurs tels que la lumière solaire, les traces de vapeur d'eau, la présence de certains oxydes ou de composés hydrogénés est susceptible de se polymériser en donnant un composé solide brun, mal défini, le paracyanogène [3]. Les études de la réaction réversible cyanogène-paracyanogène [4], effectuées dans un récipient en silice, montrent que le cyanogène n'est stable à la pression atmosphérique qu'au-dessus de 600° C. Les expériences préliminaires effectuées en présence de gels de silice ont confirmé ces résultats. On ne peut donc pas établir un réseau d'isobares d'adsorption complet dont le domaine de températures serait compris entre — 22° C (température de liquéfaction du cyanogène) et 900° C [température maximum utilisée lors des expériences d'oxydation du cyanogène en présence des gels de silice [2]]. Nous avons alors limité notre étude de l'adsorption du cyanogène sur les gels à un domaine de hautes températures qui correspond à celui des études de la combustion du cyanogène, soit 650 à 900° C.

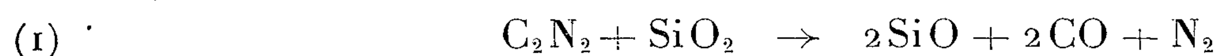
Après avoir observé que sur les parois de l'ampoule d'adsorption, il n'y a pas de chimisorption mesurable du cyanogène, nous avons effectué des mesures d'adsorption chimique de ce gaz sur les gels de silice P (un gel microporeux) et F (un aérogel) calcinés et stabilisés à diverses températures, dont les caractéristiques ont été analysées en détails dans des publications antérieures de ce laboratoire [2], [5].

Lorsqu'on mesure les variations avec le temps de la pression de cyanogène à partir de l'instant de sa mise en présence avec une quantité connue de gel de silice porté à une température fixée, on observe d'abord une diminution importante et très rapide de cette pression indiquant la chimisorption du C_2N_2, suivie ensuite d'une augmentation. On constate que, si le temps de contact du cyanogène avec le gel de silice est suffisamment long, la pression dans le système peut dépasser la pression employée au début de l'expérience. Cette observation conduit à penser que le phénomène responsable de l'accroissement de la pression est une désorption de produits dus à une réaction en phase adsorbée. Il n'était, par conséquent, pas possible de tracer des isobares d'adsorption et nous avons calculé les variations de volumes correspondant aux variations de pression mesurée à intervalles de temps réguliers (*fig.* 1). Les courbes de cette figure sont relatives aux variations de volumes obtenues à différentes températures par introduction du cyanogène sous une pression de 400 mm de mercure, dans une ampoule contenant 2 g de gel P calciné à 900° C ayant une surface spécifique de 7 m^2/g. On peut constater qu'à 650 et à 700° C, on observe une adsorption de cyanogène. A 750° C ou à des températures plus élevées,

on peut observer qu'il y a au début une adsorption très rapide de cyanogène, mais qu'ensuite le volume adsorbé apparent diminue et que le volume total après un certain temps peut être même dans certains cas (900° C) supérieur au volume initial. Pour expliquer ce phénomène, on doit admettre la désorption d'un mélange gazeux tel qu'à une molécule de cyanogène disparu de la phase gazeuse corresponde la formation et désorption d'un nombre de molécules supérieur à l'unité.

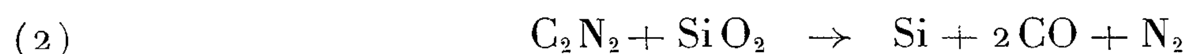


Si la dissociation du cyanogène en radicaux CN peut être admise à la suite de sa chimisorption sur le gel de silice, il est improbable que ces radicaux soient désorbés sous forme stable : ils doivent se recombiner instantanément. On est, par conséquent, conduit à envisager une réaction entre le cyanogène et la silice, ou tout au moins la surface du gel de silice : telle que



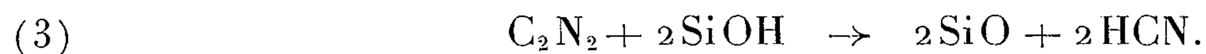
(1) $$C_2N_2 + SiO_2 \rightarrow 2SiO + 2CO + N_2$$

ou même



(2) $$C_2N_2 + SiO_2 \rightarrow Si + 2CO + N_2$$

ou encore



(3) $$C_2N_2 + 2SiOH \rightarrow 2SiO + 2HCN.$$

On voit que les réactions (1) et (2) doivent avoir pour conséquence la formation de l'oxyde de carbone, tandis que la réaction (3), faisant intervenir les groupements oxhydriles de la surface du gel de silice, conduit à la formation d'acide cyanhydrique. Afin de déterminer les produits de la réaction, le mélange gazeux a été analysé à l'aide d'un spectrographe

infrarouge à double faisceau. Seul l'oxyde de carbone a pu être détecté et il est important de souligner que nous avons pu mettre en évidence même pour les températures de réaction de 650 ou 700° C, températures pour lesquelles la méthode manométrique ne permet pas de déceler de réaction entre la silice et le cyanogène. On peut conclure de ces expériences que le cyanogène réagit avec la silice probablement suivant une des réactions (1) et (2) indiquées précédemment.

En ce qui concerne la comparaison de la réactivité des gels F et P, nous avons observé que l'adsorption du cyanogène sur le gel F est plus importante que sur le gel P et que la réaction gaz-solide est également plus rapide sur le premier gel que sur le second. Ceci permet de conclure que la réactivité du gel F aussi bien vis-à-vis de l'adsorption du cyanogène que vis-à-vis de la réaction gaz-solide est plus importante que celle du gel P. Remarquons, enfin, que les observations sur la polymérisation du cyanogène sur les gels P et F conduisent aux mêmes conclusions.

En résumant ces expériences préliminaires, on peut conclure qu'on peut mettre en évidence la chimisorption du C_2N_2 sur les gels de silice à haute température, chimisorption dont l'importance varie avec la nature du gel, mais que la réaction du cyanogène et de la silice, qui se fait à toutes températures compatibles avec la stabilité de ce gaz rend les mesures de la chimisorption impossibles dans les conditions usuelles. Des études sont en cours en vue de préciser la nature et le mécanisme de cette réaction gaz-solide, qui à notre connaissance n'a pas été signalée.

(1) H. HASID, M. DESTRIAU, H. JAMES, B. IMELIK et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2239.

(2) J. HASID, H. JAMES et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) SCHUTZENBERGER, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1880, p. 315.

(4) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Paris, 1932.

(5) A. FRACHON DE PRADEL et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fission moléculaire de méthanols isotopiques par impact électronique.* Note de Mme **MADELEINE CORVAL**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'effet isotopique dans la fission moléculaire par impact électronique a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, concernant en particulier l'hydrogène et plusieurs hydrocarbures, parmi lesquels le méthane (1), (2), (3).

L'examen des spectres de masse du méthane et des différents méthanes

deutériés a mis en évidence un effet isotopique très net sur les probabilités de formation d'ions d'un type déterminé par départ d'atomes d'hydrogène. La théorie statistique développée par Eyring et ses collaborateurs pour le calcul *a priori* des spectres de masse des hydrocarbures paraffiniques rend compte d'un tel effet isotopique ([4]).

Nous nous sommes attachée à évaluer l'importance de l'effet d'isotopie pour le méthanol. Les données expérimentales ont été fournies par l'analyse des spectres de masse des molécules isotopiques : CH_3OH, CD_3OH, CH_3OD, CD_3OD.

Une première approximation, en valeur relative, de la probabilité de coupure d'une liaison déterminée est fournie par le nombre d'ions porteurs d'une seule charge formés par coupure de cette liaison. Pour une liaison C—H ou pour une liaison O—H, la probabilité de coupure ainsi définie fait intervenir aussi bien le nombre des ions H^+ que le nombre des fragments ionisés obtenus par départ d'un atome d'hydrogène. En pratique, le nombre d'ions hydrogène est faible par rapport au nombre de radicaux chargés, et nous avons considéré dans la suite de ce travail le nombre des fragments ionisés comme une valeur acceptable de la probabilité de coupure. Il est, d'autre part, généralement admis que la probabilité relative d'enlever plusieurs atomes à la molécule est égale au produit des probabilités relatives d'enlever séparément chacun des atomes. Cette hypothèse est considérée ici comme valable, au moins en première approximation.

Moyennant ces hypothèses, nous avons pu déterminer, par comparaison des couples de valeurs fournies pour des pics correspondants par les spectres de masse des méthanols étudiés, les coefficients suivants :

$$a_1 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OH} = 0{,}99,$$

$$a_2 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OD} = 0{,}95,$$

$$a_3 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OH} = 1{,}12,$$

$$a_4 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D méthylique quitte } CD_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un H méthylique quitte } CH_3OD} = 0{,}93,$$

$$b_1 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CH_3OH} = 0{,}99,$$

$$b_2 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un H hydroxylique quitte } CD_3OH}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CD_3OD} = 1{,}5,$$

$$b_3 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OH} = 0{,}67,$$

$$b_4 = \frac{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CD_3OD}{\text{Probabilité pour qu'un D hydroxylique quitte } CH_3OD} = 0{,}97.$$

1. *Effet d'isotopie pour les atomes d'hydrogène du groupe méthyle.* — A partir des valeurs obtenues pour les coefficients a_i, nous avons pu classer les méthanols isotopiques selon la probabilité P de coupure d'une liaison hydrogénée méthylique :

$$P^{(C-D)}_{CD_3OH} < P^{(C-H)}_{CH_3OH} < P^{(C-D)}_{CD_3OD} < P^{(C-H)}_{CH_3OD}$$

On voit ainsi que, pour des méthanols renfermant, soit OH, soit OD, les atomes D méthyliques se séparent moins facilement que les atomes H méthyliques. Il apparaît également que la substitution d'un atome D par un atome H dans le radical hydroxyle augmente légèrement la probabilité de départ des hydrogènes méthyliques.

Les valeurs a_1 et a_4 peuvent être comparées aux valeurs correspondantes obtenues dans le cas des méthanes isotopiques CD_4 et CH_4 ([2]) :

$$\frac{\text{Probabilité pour qu'un D quitte } CD_4}{\text{Probabilité pour qu'un H quitte } CH_4} = 0,9.$$

Le second effet d'isotopie est du même ordre de grandeur que l'effet observé pour les atomes H du couple CH_3D—CH_4, bien que la substitution du deutérium à l'hydrogène ait lieu pour le méthanol sur un autre atome que celui qui est intéressé par la coupure.

2. *Effet d'isotopie pour l'hydrogène du groupe hydroxyle.* — De nombreux auteurs ont admis que le départ d'un seul atome d'hydrogène intéresse uniquement la liaison C—H. Or, nous avons observé dans le spectre de masse de CD_3OH un pic correspondant à l'ion CD_3O^+; l'intensité de ce pic est 5,4 % de l'intensité correspondant à l'ion principal CD_2OH^+. Bien que faible, ce mode de coupure est loin d'être négligeable. Nous avons constaté que le remplacement de l'atome H hydroxylique par un atome D est marqué par un effet isotopique important, quelle que soit d'ailleurs la substitution isotopique dans le groupement méthyle. Par contre, l'influence de la substitution isotopique dans le méthyle sur la probabilité de départ des hydrogènes hydroxyliques est faible.

3. *Effet d'isotopie pour d'autres modes de coupure.* — Dans la région du spectre correspondant aux ions de masse inférieure à 28, certains pics sont dus à la production simultanée d'ions hydrocarbonés de masse supérieure ou égale à 16, et d'ions O^+ ou $O—H(D)^+_x$. La comparaison des pics intenses auxquels contribuent les ions du type $C—H(D)^+_3$, permet le classement suivant des probabilités de coupure de la liaison C—O :

$$P^{(C-O)}_{CH_3OH} < P^{(C-O)}_{CH_3OD} < P^{(C-O)}_{CD_3OD} < P^{(C-O)}_{CD_3OH}.$$

Le même classement est obtenu par comparaison de la somme des intensités des ions de masse inférieure à 28 (CO^+), c'est-à-dire des ions dont la formation a nécessité la coupure de la liaison C—O. La substitution du

deutérium à l'hydrogène dans le groupe méthyle rend donc la liaison C—O plus fragile, et pour chaque couple CH_3OH-CH_3OD, CD_3OD-CD_3OH, la solidité de la liaison est plus grande pour la molécule monoisotopique.

Nous avons également cherché à rendre compte des intensités des pics correspondant à CO^+ (masse 28) dans les spectres des méthanols étudiés. L'extension des hypothèses précédentes aux ions obtenus par coupures multiples conduit, à partir des valeurs trouvées pour a_1, a_2, ..., b_1, b_2, ... au classement suivant :

$$P^{(CO^+)}_{CD_3OD} < P^{(CO^+)}_{CH_3OD} < P^{(CO^+)}_{CD_3OH} < P^{(CO^+)}_{CH_3OH},$$

l'écart prévu étant important pour les deux premières molécules et devenant faible ensuite. L'expérience donne le classement :

$$P^{(CO^+)}_{CD_3OD} < P^{(CO^+)}_{CH_3OH} < P^{(CO^+)}_{CH_3OD} < P^{(CO^+)}_{CD_3OH}.$$

Si les probabilités relatives aux molécules CD_3OD et CH_3OH sont sensiblement dans le rapport prévu, celles qui concernent les molécules polyisotopiques CD_3OH et CH_3OD s'écartent notablement des prévisions.

Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de rendre compte de l'effet isotopique concernant la formation par multiples coupures d'un radical tel que CO^+ sans un raffinement du mode de calcul.

Il faut noter, par contre, que le calcul, à l'aide des coefficients a_1, ..., b_1, ... des spectres des différents méthanols isotopiques à partir du spectre de CH_3OH conduit à prévoir des intensités qui, pour les masses supérieures à la masse 28 (CO^+), ne diffèrent pas de plus de ± 2 à ± 4 % des intensités observées.

(1) M. W. Evans, N. Bauer et J. Y. Beach, *J. Chem. Phys.*, **14**, 1946, p. 701-707.
(2) D. O. Schissler, S. O. Thompson et J. Turkewich, *Disc. Far. Soc.*, **10**, 1951, p. 46.
(3) F. L. Mohler, V. H. Dibeler et E. Quinn, *J. Research N. B. S.*, **61**, 1958, p. 171-172.
(4) H. M. Rosenstock, A. L. Wahrhaftig et H. Eyring, *The Mass Spectra of large molecules. II. The application of absolute rate theory*, Technical Report, n° **11**, 25 juin 1952, University of Utah.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Micrographie et microdiffraction électroniques de coupes minces d'uranium.* Note (*) de MM. **Adrien Saulnier** et **Paul Mirand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une technique simple permet de préparer à partir d'échantillons massifs d'uranium, des coupes suffisamment minces pour être observées directement dans le microscope électronique. Des micrographies et clichés de microdiffraction montrent que ces coupes sont constituées essentiellement de métal et ne sont recouvertes que d'une faible pellicule d'oxyde.

Le numéro atomique élevé de l'uranium et la facilité avec laquelle ce métal se recouvre d'oxyde, laissaient craindre que des coupes suffisamment minces pour être traversées par le pinceau électronique, ne soient constituées que d'oxyde. Les essais effectués par des techniques diverses s'étant

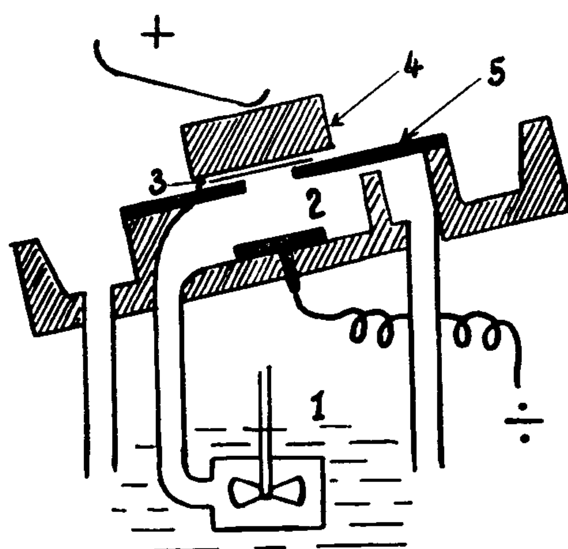
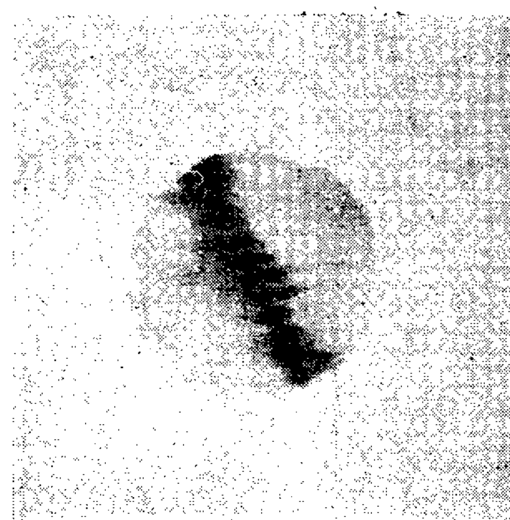


Fig. 1.

1. Bécher et pompe de circulation de l'électrolyte;
2. Cellule d'électrolyse;
3. Échantillon à amincir;
4. Contre-pièce métallique;
5. Diaphragme.





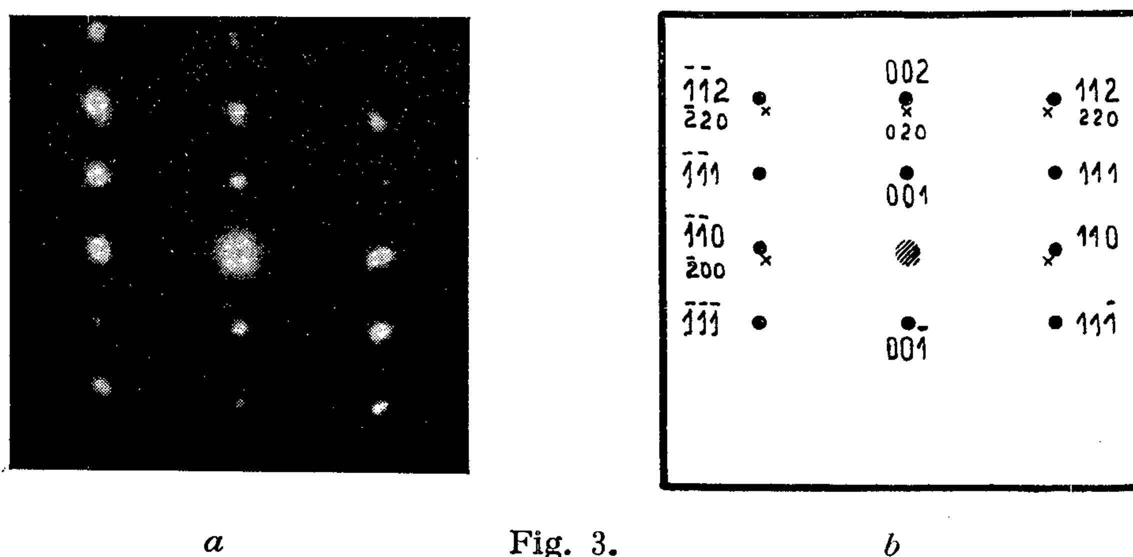
a Fig. 2. *b*

Fig. 2 *a*. — Alliage U-Mo 10 %.
Micrographie électronique d'une coupe mince (× 20 000).
Fig. 2 *b*. — Agrandissement d'un détail de la figure 2 *a* (× 80 000).

soldés par des échecs, nous avons tenté d'appliquer à un barreau d'uranium la méthode d'amincissement rapide qui a fait l'objet d'une précédente Note (1).

Des échantillons de 20 × 20 × 1,5 mm environ ont été prélevés à la scie, puis amincis à la lime douce jusqu'à 2/10e de millimètre. L'amin-

cissement a ensuite été poursuivi jusqu'à quelques centièmes de millimètre, à l'aide de papiers de polissage de finesse croissante. Finalement, les deux faces de ces échantillons ont été polies alternativement à deux reprises, pendant quelques secondes chaque fois, à l'aide d'un appareil de polissage électrolytique automatique.



a Fig. 3. *b*

Fig. 3 *a*. — Uranium α. Microdiffraction électronique.
Fig. 3 *b*. — Schéma du diagramme de la figure 3 *a*.
● Uranium α Coupe ($1\bar{1}0$);
× UO_2, Coupe (001).



Fig. 4.
Fig. 4. — Micrographie électronique (× 40 000).

La figure 2 *a* reproduit la micrographie électronique directe d'une coupe mince prélevée dans un alliage d'uranium à 10 % de molybdène. Une partie de cette figure est agrandie sur la figure 2 *b* et représente un joint rectiligne entre deux sous-grains. Ce joint est traversé de petites stries, régulièrement espacées de 250 Å environ qui correspondent très probablement aux traces des dislocations individuelles de la paroi. D'autres coupes minces de ce même alliage présentent des inclusions qu'il est possible d'identifier par leur diagramme de diffraction électronique.

Un diagramme de microdiffraction, effectué sur une plage de 2,5 μ de diamètre, d'une coupe mince d'uranium non allié a été enregistré

(*fig.* 3 *a*) et indicé (*fig.* 3 *b*). Il s'agit d'une coupe $(1\bar{1}0)$ de l'uranium α. Quelques taches faibles et diffuses sont également visibles. Elles proviennent de l'oxyde UO_2 et permettent de déterminer la relation d'épitaxie $(001)\ UO_2 \parallel (1\bar{1}0)\ \alpha,\ [100]\ UO_2 \parallel [110]\ \alpha$.

Nous avons enfin prélevé des échantillons dans un barreau d'uranium filé qui présentait une texture maclée. La plage représentée en micrographie électronique directe sur la figure 4, a donné lieu au diagramme de microdiffraction de la figure 5 *a*. Les régions qui apparaissent sombres sur la figure 4 sont celles qui ont diffracté fortement le pinceau électronique. Il leur correspond donc les taches nombreuses et intenses du

a Fig. 5. *b*

Fig. 5 *a*. — Microdiffraction de la figure 4.

Fig. 5 *b*. — Schéma du diagramme de la figure 5 *a*.

● Uranium α, matrice, coupe $(10\bar{1})$;

○ Uranium α, macle, coupe $(1\bar{1}2)$;

× UO_2, taches (200).

diagramme de diffraction. Cette remarque permet de déterminer la correspondance entre les deux coupes planes de l'espace réciproque présentes dans le diagramme et les zones claire et sombre de la micrographie. Les deux taches diffuses dues à la pellicule d'oxyde UO_2 sont aisément identifiables. Le diagramme peut ainsi être complètement indicé (*fig.* 5 *b*).

Ces quelques exemples montrent que la méthode d'amincissement proposée est applicable à l'étude de l'uranium et de ses alliages. Nous n'avons observé par ailleurs sur ces coupes aucune perturbation due à un écrouissage lors de l'amincissement ni à une élévation éventuelle de température en cours de préparation ou d'examen. La pellicule d'oxyde qui recouvre la coupe métallique est de faible importance et ne constitue une gêne ni pour les observations ni pour les interprétations.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) P. MIRAND et A. SAULNIER, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1688.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés sur l'élimination des défauts réticulaires au cours du recuit à basse température d'aluminium de zone fondue écroui.* Note de M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avions montré dans une Note précédente [1] que l'étude du recuit à — 79° C de l'aluminium de zone fondue, écroui à la température de l'azote liquide, permet de mettre en évidence deux catégories de défauts qui sont éliminés à des vitesses très différentes. Pour préciser l'influence des impuretés sur ces défauts, nous avons étudié trois échantillons d'aluminium dont la concentration en impuretés était respectivement : 80 à 100.10^{-6},

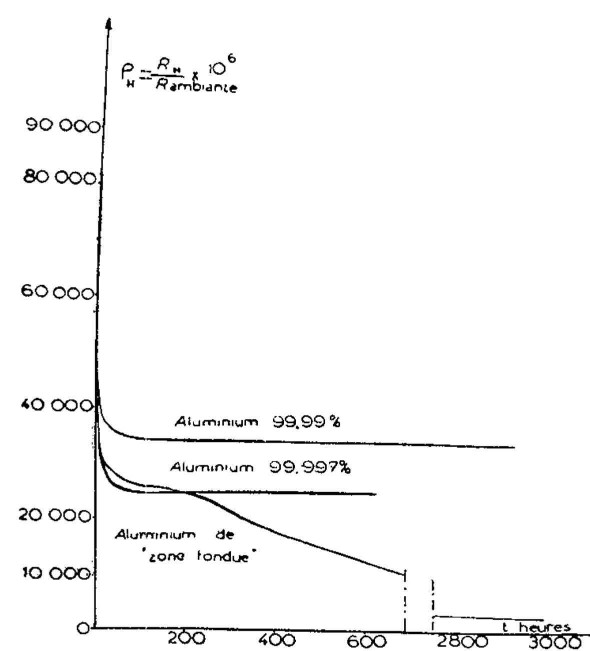


Fig. 1.

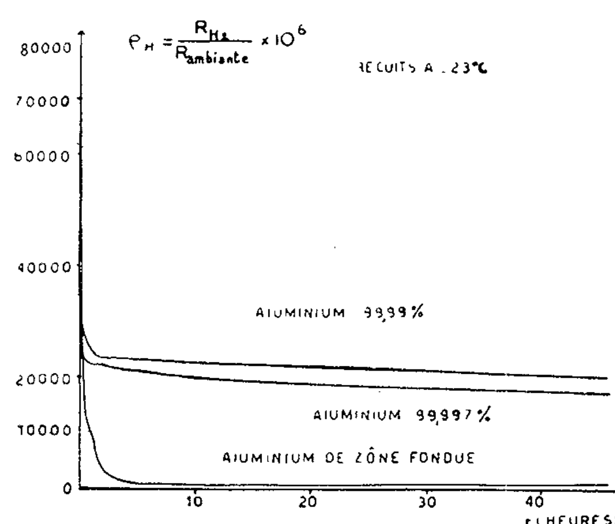


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à —79° C.

Fig. 2. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à —23° C.

30.10^{-6} pour des métaux raffinés par double électrolyse et environ 10.10^{-6} pour un métal purifié par zone fondue. Ces échantillons, écrouis par laminage de 97 % dans l'azote liquide, ont été soumis à des recuits isothermes à — 79° C, — 23° C et + 20° C. Les figures 1, 2 et 3 montrent l'évolution de la résistivité électrique mesurée à 20,4° K, au cours de ces recuits. L'ensemble de ces courbes fait apparaître, pour tous les métaux étudiés, une variation initiale rapide de la résistivité électrique, de vitesse sensiblement indépendante de la pureté. Cette restauration rapide de la résistivité est suivie d'un abaissement plus lent que la diffraction des rayons X et la micrographie réalisée à basse température permettent d'identifier à la recristallisation. Cette recristallisation se produit à — 79° C dans le cas de l'aluminium purifié par zone fondue (*fig.* 1). Par contre, le métal

de titre 99,997 % ne présente un début de germination qu'à — 23° C, et recristallise avec une vitesse notable seulement à + 20° C. A cette température, on voit apparaître quelques germes dans l'aluminium de titre 99,99 % mais l'évolution ultérieure est très lente (*fig.* 3) et n'est pas achevée après plusieurs mois de recuit.

Les impuretés contenues dans l'aluminium ont donc une influence très différente sur l'élimination des deux catégories de défauts que nous avons mis en évidence. La recristallisation est extrêmement sensible à de très

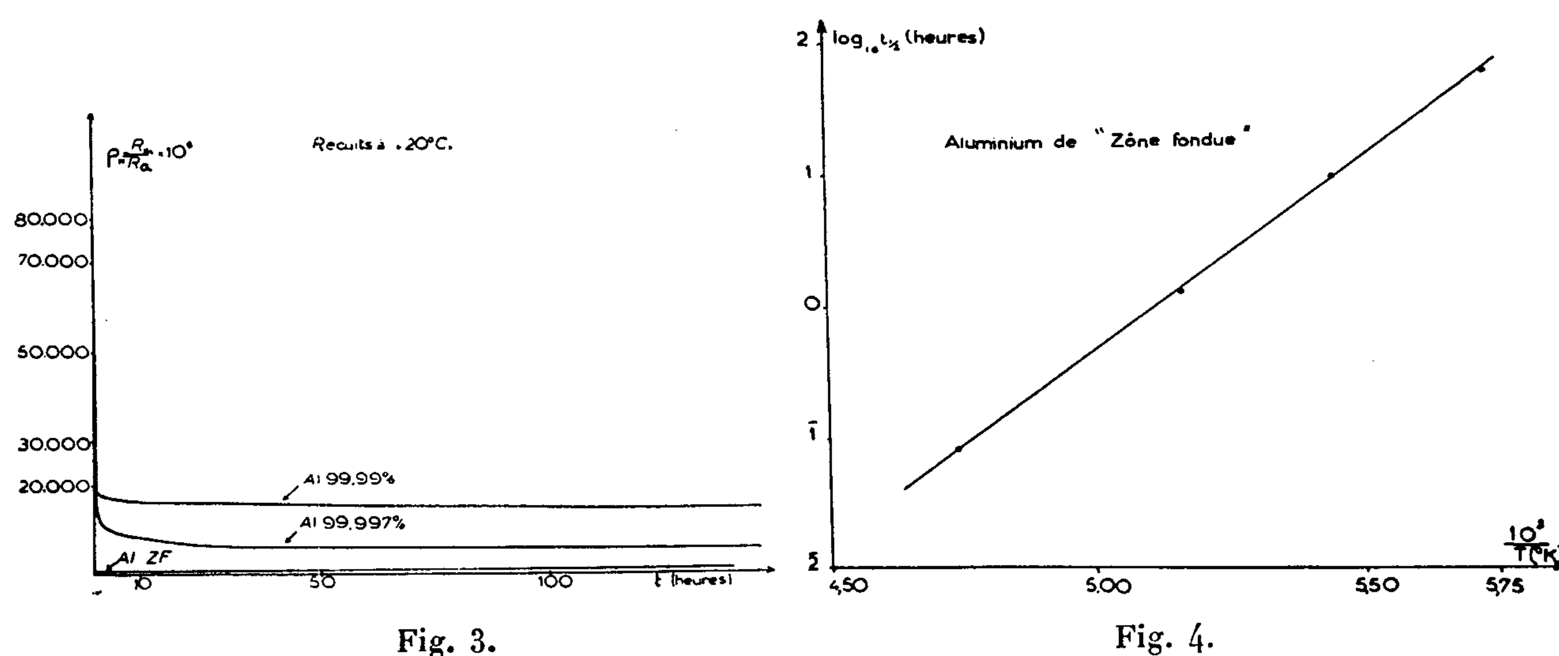


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la résistance relative d'aluminium de différentes puretés en fonction du temps de recuit à +20°C.

Fig. 4. — Variation avec la température du temps nécessaire à l'élimination de la moitié de l'excès de résistivité dû aux défauts ponctuels.

faibles teneurs en impuretés et, à cet égard l'aluminium purifié par zone fondue présente un comportement tout à fait particulier. Au contraire, l'influence des impuretés, sur les défauts dont nous montrons l'évolution rapide à basse température, paraît faible dans le domaine de concentration étudié. D'autre part, l'étude des propriétés mécaniques de l'aluminium de zone fondue, à la température de l'azote liquide, dont nous avons rassemblé les résultats dans le tableau I, montre que l'influence sur les propriétés mécaniques, des défauts s'éliminant au début du recuit est faible et que l'importante restauration de la résistivité qui leur correspond n'est pas accompagnée d'une restauration des propriétés mécaniques. Pour des aluminiums de pureté inférieure à celle du métal de zone fondue, Chossat a mis en évidence une variation des propriétés mécaniques avant la recristallisation ([2]). Dans nos expériences sur l'aluminium de zone fondue, nous n'avons pas observé de restauration des propriétés mécaniques dans un stade distinct de la recristallisation proprement dite. Ceci est sans doute à relier à la très basse température de recristallisation de l'aluminium de zone fondue.

TABLEAU I.

Propriétés mécaniques de l'aluminium de zone fondue, à la température de l'azote liquide.

État du métal.	Limite élastique (kg/mm²).	Résistance à la rupture (kg/mm²).	Allongement plastique (%).
Écroui par laminage dans l'azote liquide.....	29,4 ± 0,9	29,4 ± 0,9	0
Restauration de 75 % des défauts ponctuels (72 h à 79°C)........................	29,6 ± 1,2	29,6 ± 1,2	0
Restauration totale des défauts ponctuels (140 h à —79°C)......................	31,8 ± 0,5	31,8 ± 0,5	0
Début de germination (0,5 h à —23°C).....	24,4 ± 1,8	24,4 ± 1,8	0
Recristallisation totale (48 h à —23°C)......	3,4 ± 0,4	12,5 ± 1,9	15 ± 1,7

La variation de résistivité observée au début du recuit pourrait être attribuée à l'élimination de certains défauts ponctuels créés par l'écrouissage. Wintenberger ([3]) a montré que les lacunes existant dans l'aluminium après trempe s'éliminent par interaction avec les dislocations suivant une loi du type :

$$c = c_0 \exp(-\mathrm{A}\, t^{0,5}).$$

L'étude de la cinétique régissant la variation initiale de résistivité dans l'aluminium écroui à la température de l'azote liquide, nous a montré qu'elle suivait parfaitement une loi de ce type. L'observation du phénomène à plusieurs températures comprises entre — 63 et — 98° C montre que la forme de la loi reste la même, seul le coefficient A varie. Nous avons porté dans la figure 4 le logarithme du temps nécessaire à l'élimination de la moitié de la résistivité due aux défauts ponctuels, en fonction de l'inverse de la température absolue. La droite ainsi obtenue donne pour l'énergie d'activation du phénomène une valeur de 13 500 ± 400 cal/at.g, soit 0,58 eV, en excellent accord avec la valeur trouvée pour l'élimination des lacunes conservées dans l'aluminium par trempe ([4]).

En conclusion, nous avons montré que la diminution de résistivité précédant la recristallisation, au cours des recuits à basse température d'aluminium de zone fondue écroui à la température de l'azote liquide, est due à des défauts dont l'influence sur les propriétés mécaniques est très faible, et dont l'élimination se fait, à une vitesse indépendante de la présence de petites quantités d'impuretés, avec la même loi et la même énergie d'activation que l'élimination des lacunes conservées dans l'aluminium par trempe. Par contre, la recristallisation est extrêmement sensible à de très faibles teneurs en impuretés.

([1]) O. Dimitrov et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2275.

([2]) H. Chossat, P. Lacombe et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 593.
([3]) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.
([4]) M. Wintenberger, *Thèse*, Paris, 1958.

MÉTALLURGIE. — *Sur une préparation du manganèse par réaction métallothermique sous pression réduite.* Note de MM. **Étienne Bonnier** et **Régis Caboz**, présentée par M. Jean-Lucien Andrieux.

Le diagramme d'enthalpie libre du système Fe—Mn—Si à 1600° K permet de préciser les conditions d'obtention à l'état de vapeur du manganèse pur par réaction, sous pression réduite, entre le fer ou le ferro-manganèse et le silico-manganèse. Le manganèse condensé contient moins de : 0,2 % de fer, 0,1 % de silicium, 0,06 % de carbone, et dans certaines conditions moins de : 0,007 % de fer, 0,005 % de silicium.

Dans une précédente Note ([1]), l'un de nous a indiqué le tracé des courbes d'isoactivité des composants du système ternaire Fe-Mn-Si à 1600° K. La connaissance du diagramme de phases ([2]), ([3]), des courbes d'isoactivité et des tensions de vapeur des éléments ([4]), ([5]), ([6]), a permis de déterminer les conditions de distillation du manganèse à partir d'alliages de fer, manganèse et silicium. Il a paru préférable de procéder par ébullition plutôt que par transfert moléculaire, bien que les rapports de volatilité soient, dans ce dernier cas, plus favorables, mais il se forme une croûte riche en produits peu volatils qui limite la vitesse d'évaporation. Le domaine de composition du liquide homogène à 1600° K est représenté sur la figure 1 par la surface Mn ABCD.

Les courbes de distillation d'alliages liquides de compositions L, M, N, O, P, peuvent être aisément tracées si l'on compare (*fig.* 2) les courbes de pression de vapeur de Mn, Fe, Si en équilibre à 1600° K avec les liquides ternaires dont les compositions sont représentées par les sections Mn LL′, ..., Mn PP′ de la figure 1. Exception faite pour la section Mn PP′, on remarque que les tensions de vapeur de Fe et de Si sont voisines et très faibles par rapport à celle de Mn.

Si l'on choisit de maintenir une pression totale comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mm Hg, Mn sera volatilisé et le rapport Fe/Si dans la phase résiduelle ne subira que de faibles variations : les courbes de distillation seront sensiblement des droites passant par le sommet Mn et le point figuratif du mélange initial.

Les compositions ultimes des phases résiduelles sont donc conditionnées par la pression totale et le taux d'impureté Fe et Si dans le métal vaporisé et déterminent elles-mêmes le taux d'extraction réalisé.

On peut imaginer divers modes de réalisation pratique :

— La distillation de ferro-manganèse (L) ne peut conduire à un taux

d'extraction voisin de 100 % que si la masse métallique résiduelle présente, lors de sa solidification (L'), une surface très grande par rapport à son volume.

— La distillation de silico-manganèse (R) ne peut s'effectuer qu'avec

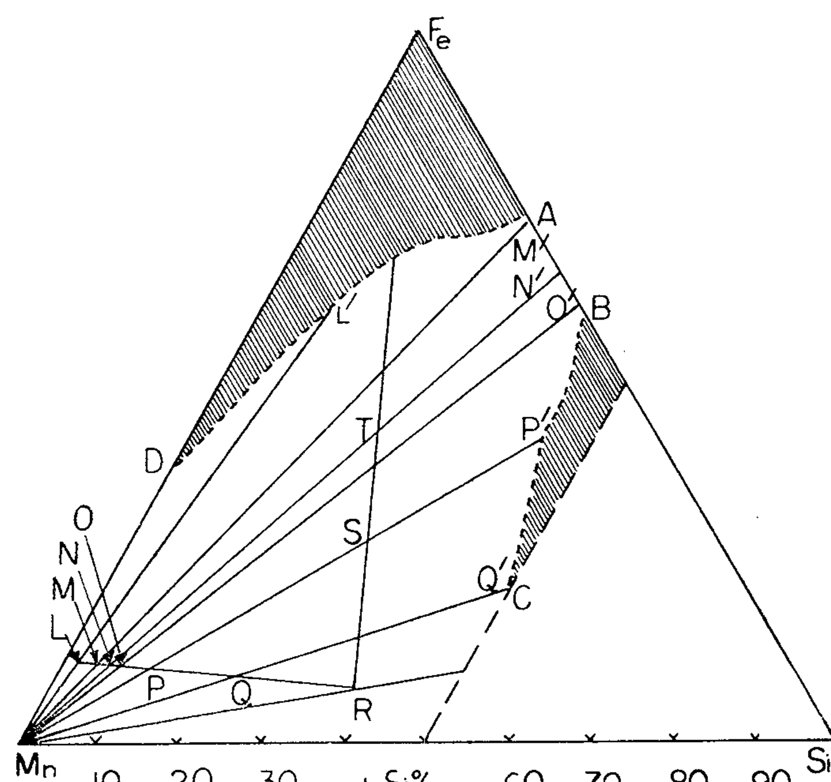


Fig. 1. — Étendue du domaine liquide MnABCD et trajectoires d'évolution d'alliages Fe-Mn-Si à 1600°K lors de la distillation de Mn sous 10^{-3} mm Hg.

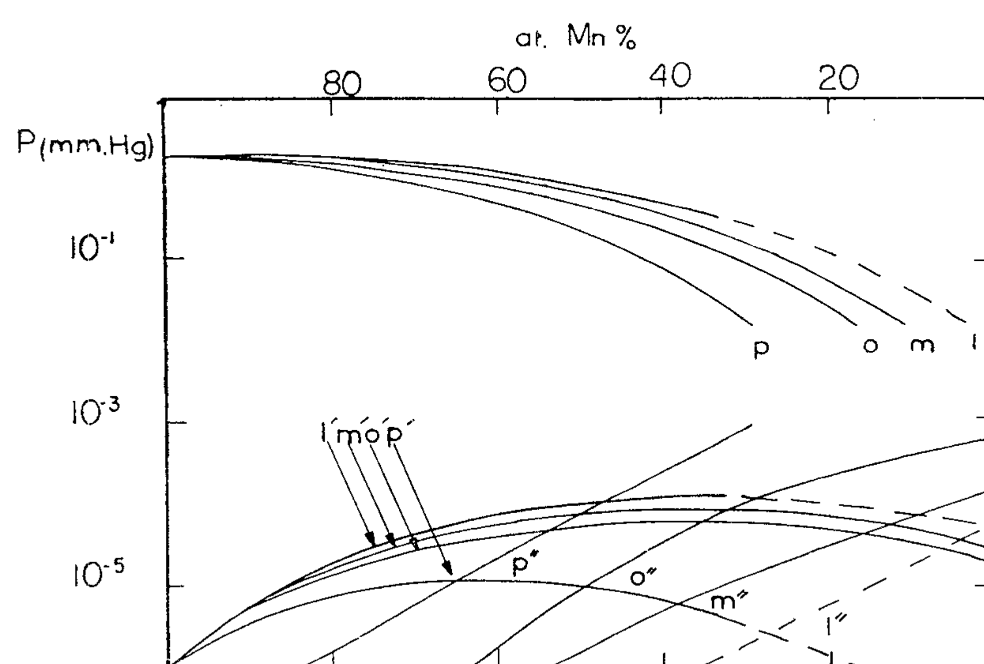


Fig. 2. — Courbes de tensions de vapeur du manganèse (*l*, *m*, *o*, *p*), du fer (*l'*, *m'*, *o'*, *p'*) et du silicium (*l''*, *m''*, *o''*, *p''*) au-dessus des liquides ternaires MnLL', MnMM', MnOO', MnPP' à 1600°K (en pointillé les courbes relatives au liquide sous refroidi).

un faible taux d'extraction, d'une part en raison de la solidification de l'alliage (P'), d'autre part, et principalement, du fait que la tension de vapeur du silicium croît très vite alors que décroît celle du manganèse.

— Par contre, pour une composition initiale comprise dans le triangle MnAB, un taux d'extraction théorique très proche de 100 % peut être atteint sans entraînement de quantités notables de fer et de silicium. On y parvient

pratiquement, soit par un mélange de ferro et silico-manganèse, soit en ajoutant du fer au silico-manganèse.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats expérimentaux obtenus en traitant à 1600° K sous 10^{-3} mm Hg pendant 30 mn les produits de composition suivante :

Ferro-manganèse affiné : Mn, 87,50; Fe, 10,5; Si, 1,0; C, 1,0 (point L);
Silico-manganèse : Mn, 70,18; Fe, 6,0; Si, 23,28; C, 0,54 (point R).
Fer : Fe, 99,9; C, 0,1 (point Fe).

	Composition de charge (g %).			Condensat (impuretés g %).			Taux d'extraction	
Essais.	Fe/Mn.	Fe.	Si/Mn.	Fe.	Si.	C.	expérimental.	théorique.
L.......	100	–	–	0,60	0,02	0,066	84	92
M.......	94	–	6	0,21	0,05	0,090	92	100
N.......	90	–	10	0,11	0,08	0,054	87	100
O.......	86	–	14	0,075	0,07	0,060	84	100
P.......	78	–	22	0,22	0,07	0,050	70	95
Q.......	57,5	–	42,5	0,10	0,22	0,040	55	82
R.......	–	–	100	–	–	–	Néant	–
S.......	–	43,3	56,7	0,084	0,07	0,056	50	78
T.......	–	75,5	24,5	0,075	0,07	0,045	74,5	100

Les essais N, O et T, dont les points représentatifs des charges initiales sont situés dans le triangle Mn AB, donnent, comme le calcul théorique le laissait prévoir, le métal le plus pur avec les taux d'extraction les plus élevés. L'écart existant entre les taux d'extraction expérimentaux et théoriques provient de ce qu'il n'a pas été tenu compte dans l'évaluation de ces derniers de l'influence du carbone sur l'activité du manganèse; ce problème fait l'objet d'une étude en cours.

Dans les conditions prescrites, le métal condensé contient donc toujours plus de 99,7 % de manganèse, mais sa pureté peut être encore améliorée en abaissant le taux d'extraction : en rejetant la partie externe du condensat obtenu dans l'essai N on a trouvé les teneurs en impuretés suivantes : Fe $<$ 0,007 %, Si $<$ 0,005 %.

(1) E. BONNIER, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2617.
(2) R. VOGEL et H. BEDARFF, *Archiv. Eisenhütt.*, **10**, 1947, (12), p. 581-586.
(3) E. JÄNECKE et R. VOGEL, *Archiv. Eisenhütt.*, **11**, 1938, (8), p. 409-412.
(4) J. N. EDWARDS, H. L. JOHNSTON et W. E. DITMARS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 4729.
(5) K. K. KELLEY, *Bull. U. S. Bur. Mines*, n° **383**, 1935.
(6) A. EUCKEN, *Metallwirtsch.*, **15**, 1936, p. 63.

RADIOCHIMIE. — *Étude cinétique de l'oxydation radiochimique du cyclohexène en phase liquide.* Note de M[lle] **Monique Brun** et M. **Roger Montarnal**, transmise par M. Louis Néel.

L'oxydation radiochimique du cyclohexène en phase liquide procède par une réaction en chaîne classique aux caractéristiques assez faciles à déterminer, en raison de l'indépendance entre l'étape d'initiation et les étapes ultérieures. On a vérifié la loi en $I^{1/2}$, mesuré l'énergie d'activation de la propagation, calculé certaines caractéristiques de la chaîne et déterminé l'influence de solvants très radiosensibles (sensibilisateurs).

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé un appareil à rayons X Sécurix, 200 kV; la dose maximum (à 12 mA) était de 1950 r/mn et variait linéairement avec l'intensité. La dosimétrie a été faite par le sulfate ferreux (G = 15,6). Un dispositif analogue à celui de Bateman ([2]) permettait la mesure de la quantité d'oxygène absorbé et celle de la concentration en peroxydes par un dosage iodométrique ([3]). Une pompe à mercure faisait circuler l'oxygène en circuit fermé, à travers le liquide et réalisait la saturation du liquide en oxygène.

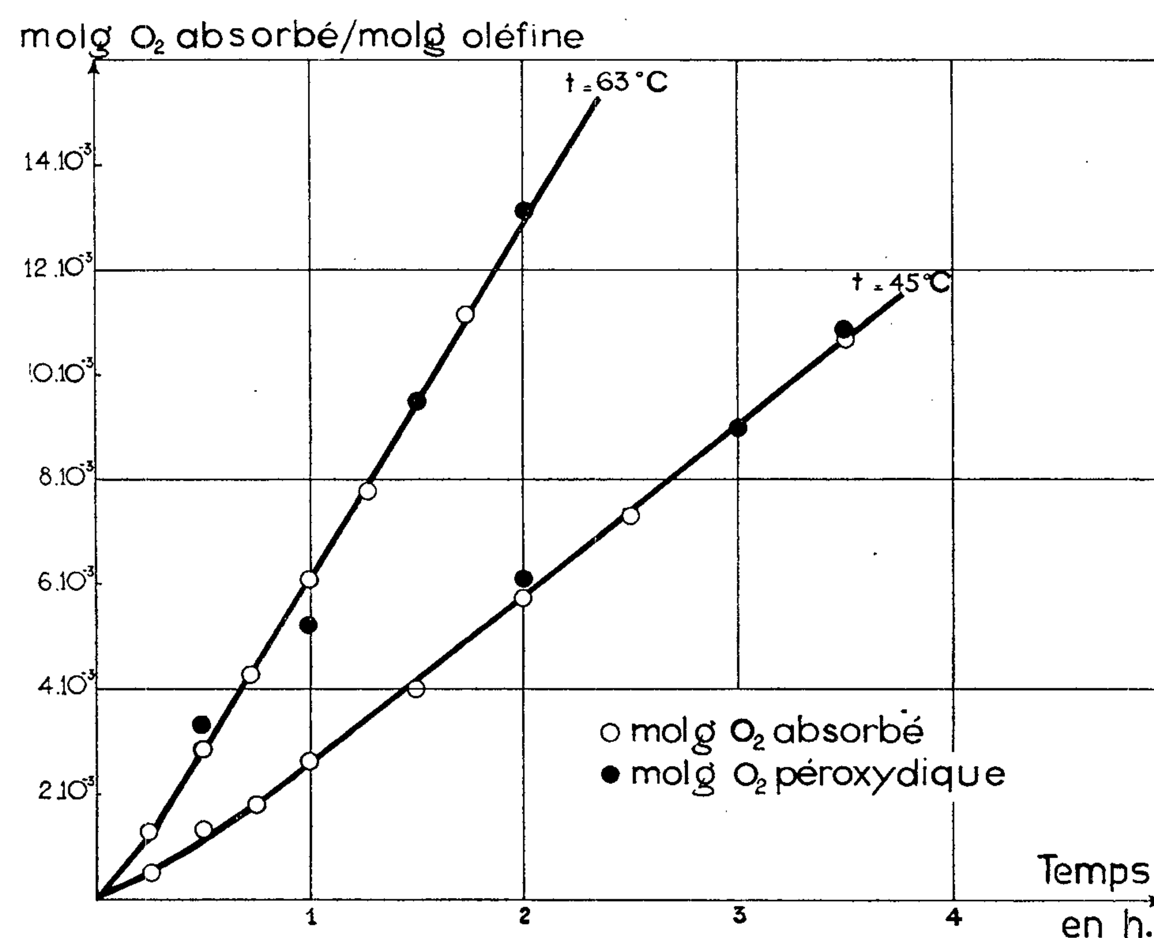


FIG. 1. ABSORPTION D'OXYGENE ET FORMATION DE PEROXYDE.

Résultats. — Une première expérimentation a montré que dans le domaine choisi, tout l'oxygène se retrouve sous forme de peroxyde (*fig.* 1). Nous l'avons d'ailleurs toujours vérifié en fin d'expérience. Ceci élimine toute possibilité d'initiation par décomposition du peroxyde, contrairement au cas des réactions thermiques ou photochimiques.

Influence de l'intensité du rayonnement sur la vitesse (fig. 2). — A 28 et 49°, on observe une variation linéaire en $I^{1/2}$ caractéristique d'une réaction en chaîne longue à terminaison par recombinaison biradicalaire. On se trouve en présence du mécanisme classique de chaîne d'oxydation étudié par Bolland (¹), (²).

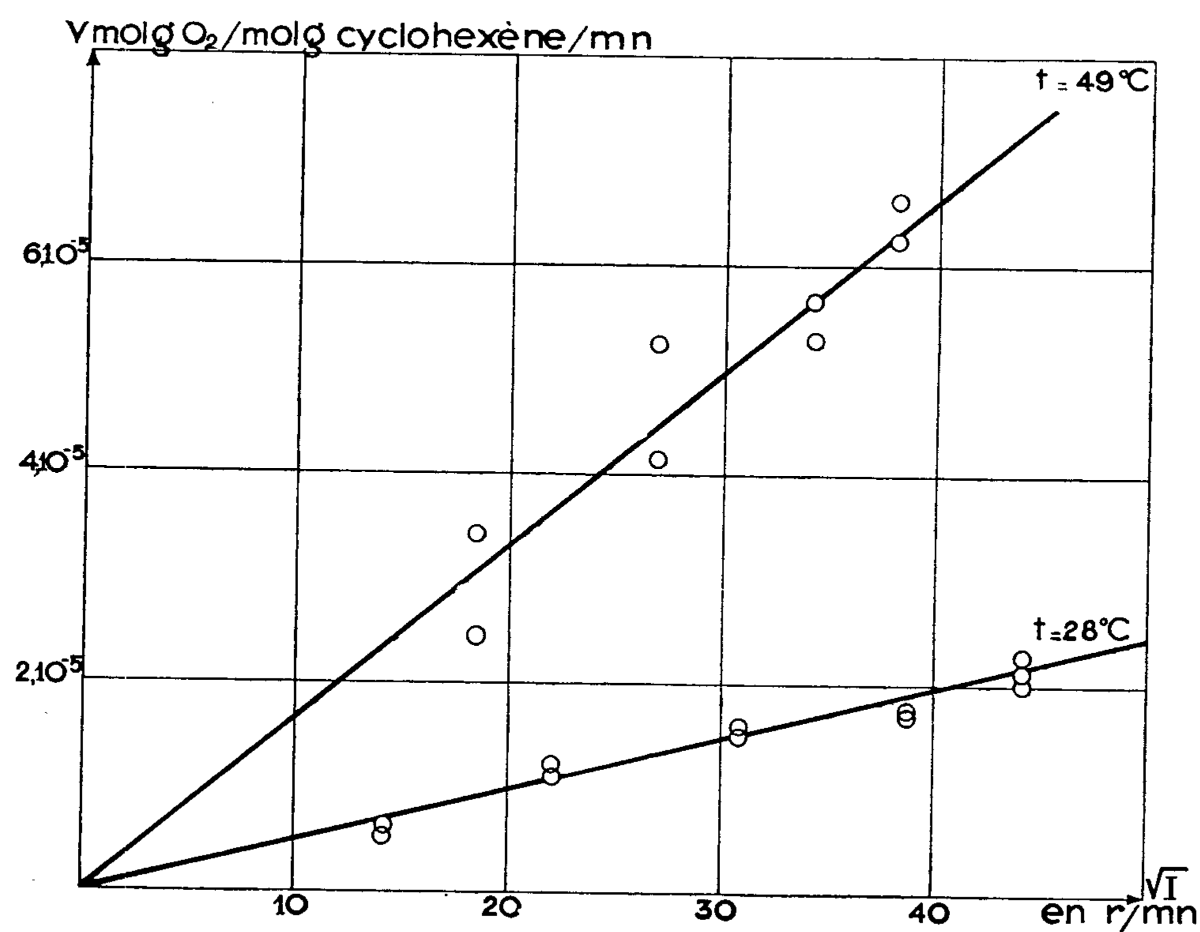


FIG 2. INFLUENCE DE L'INTENSITE SUR LA VITESSE

Influence de la température. — L'influence de la température sur la vitesse doit permettre de trouver l'énergie d'activation (E_p) de la réaction de propagation puisque $E_R \simeq 0$ et que G_r ne varie pas avec la température. On trouve (*fig.* 3) la valeur de 8100 cal. Cette valeur est identique à celle déterminée photochimiquement; celle-ci s'obtient en passant par l'intermédiaire de la grandeur VL (vitesse $\times$ longueur de chaîne) indépendante de l'initiation (²). On peut calculer les caractéristiques de la chaîne pour $I = 1950$ r/mn, soit 10^{17} eV/g/mn.

1° à 28° C, $V = 2{,}33.10^{-5}$ mol-g O_2/mol-g cyclohexène/mn d'où $G = 170$. La longueur de chaîne est calculable à partir de la valeur du produit $V \times L$, connu par ailleurs (²). $VL = 3{,}23.10^{-4}$ mol-g/l/s, d'où $L = 86$ et G radicalaire $= 2$;

2° à 63° C, $V = 9{,}8.10^{-5}$ mol-g O_2/mol-g cyclohexène/mn, $G = 625$.

$$L = 430, \qquad G_r = 1{,}5.$$

Nous trouvons des valeurs sensiblement égales pour le rendement radicalaire, ce qui est en accord avec l'insensibilité à la température de l'initiation radiochimique. Par ailleurs, on retrouve le même ordre de grandeur pour G_r en mesurant la période d'inhibition avec l'hydroquinone. Le calcul de V, en

prenant $G_r = 2$ et en utilisant les valeurs absolues de k_p et k_R déterminées par Bateman ([4]) donne $V = 1,7$ à 28° (valeur expérimentale 2,33).

Influence des sensibilisateurs CCl_4. — En opérant dans un solvant, la vitesse d'initiation ne reste constante que si la radiosensibilité du solvant est identique à celle du cyclohexène. Un solvant plus radiosensible doit permettre d'accélérer l'initiation et donc la vitesse globale; cet effet a d'ailleurs déjà été observé pour des polymérisations sous radiation ([5]). Il était intéressant de l'étudier dans le cas actuel où la longueur de chaîne est suffisante pour appliquer la formule utilisée par Medvedev ([5]) qui donne le rapport des vitesses

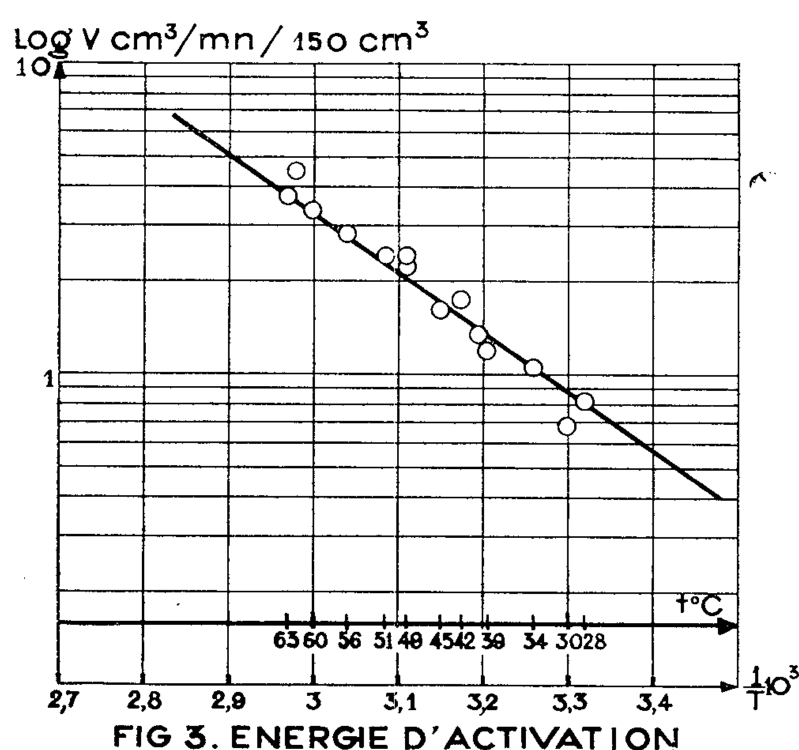


FIG 3. ENERGIE D'ACTIVATION

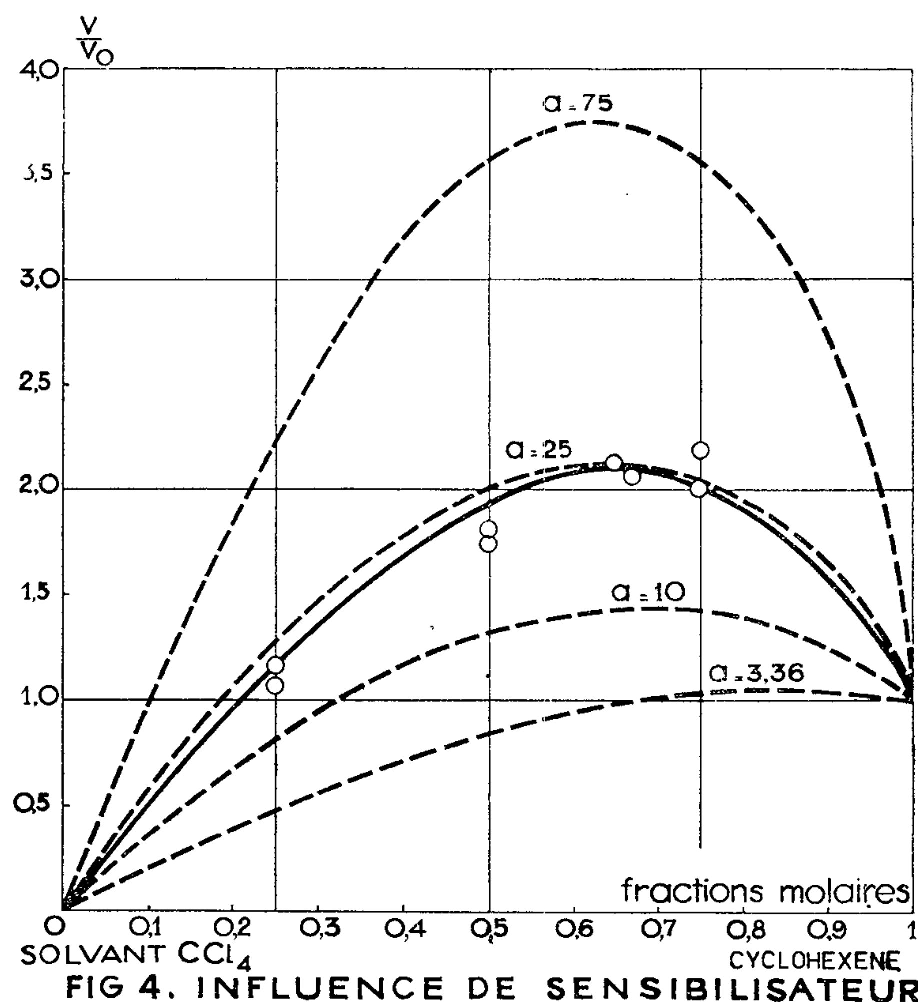


FIG 4. INFLUENCE DE SENSIBILISATEUR

avec et sans solvant, en fonction du rapport des radiosensibilités a (en l'absence de transfert d'énergie entre solvant et soluté)

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{1}{A + B\dfrac{VB}{VA}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\varepsilon_B W_B B}{\varepsilon_A W_A A}\right)^{\frac{1}{2}} A^{\frac{3}{2}}, \qquad a = \frac{\varepsilon_B W_B}{\varepsilon_A W_A}.$$

L'oxydation propre du solvant s'effectue avec une constante de vitesse de l'ordre de 1/12e de celle du cyclohexène et son influence est assez facile à éliminer. Nous avons porté sur la figure 4 les courbes théoriques déduites de cette formule, pour différentes valeurs de a. Notre courbe expérimentale coïncide assez bien avec la courbe théorique pour une valeur de $a = 25$. Les radiosensibilités trouvées dans la littérature donnent pour a, des valeurs comprises entre 30 et 40 ([5]), ([6]).

Une réaction d'addition de CCl_4 sur la double liaison a lieu parallè-

lement ([5]), mais elle n'entre en compétition avec l'oxydation que par l'intermédiaire de l'épuisement en réactifs (taux de transformation de 10 % au bout de 18 heures de réaction à 80°) ([7]), effet qui est insensible pour nos conditions opératoires.

([1]) J. L. BOLLAND et P. TEN HAVE, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 1947, p. 201.
([2]) L. BATEMAN et G. GEE, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 195, 1948, p. 376.
([3]) C. WAGNER et R. SMITH, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 976.
([4]) L. BATEMAN et G. GEE, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 195, 1948, p. 391.
([5]) S. J. MEDVEDEV, *Chim. Phys.*, 52, 1956, p. 677.
([6]) L. BOUBY et A. CHAPIRO, *Conférence Internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, VII, 1955, p. 612.
([7]) ISRAELASHVILI et SHABATAY, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3261.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Distribution des charges et allongement des liaisons suivant l'ion métal activateur dans le complexe enzyme-métal-substrat.* Note de Mme **ANDRÉE GOUDOT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai fait l'étude de Mg^{++}, qui dans des complexes électrostatiques, et de Mn^{++}, qui dans des complexes covalents, perturbent les charges des atomes de la liaison peptidique et en changent la polarité facilitant ainsi l'hydrolyse de cette liaison. Dans cette Note j'étudie les ions des métaux du premier groupe de transition contenant plus de 5 électrons $3d$ et différemment actifs dans la catalyse enzymatique de la protéolyse.

Co^{++}. — Moment magnétique : 4,4 à 5,2 magnétons de Bohr. Électronégativité : 1,65. Électroaffinité : 0,3. Potentiel d'ionisation : $\acute{E}_{12} = 25,11$ eV.

1° *Complexe sp^3d^2 ou dsp^2.* — Dans les deux cas il n'y a sur le cycle Co^{II}—N—C—O— que les quatre électrons mobiles de la liaison peptidique.

Charges :

Sur Co^{II}	:	0,480193388;				
» N	:	1,59493254	au lieu de	2,	donc	N positif;
» C	:	0,02316597	»	1,	»	C très fortement positif;
» O	:	1,981009536	»	1,	»	O très fortement négatif.

La somme des charges est de 4,0793, donc la totalité des charges dues aux électrons mobiles se trouve sur les atomes.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,48$ Å au lieu de 1,32 Å dans la molécule de protéine. Elle est devenue sensiblement une liaison simple, on ne peut donc considérer la liaison peptidique comme rompue.

$R_{CO} = 1,374$ Å au lieu de 1,24 Å, elle reste plus courte qu'une liaison simple CO.

2° *Complexe* d^2sp^3. — La formation de ce complexe implique la promotion du septième électron $3d$ sur une orbitale libre du système des électrons délocalisés. Il y a alors 5 électrons mobiles.

Charges :

Sur Co^{II}	:	0,480808474;	
» N	:	1,734086569	positif;
» C	:	1,07366262	sensiblement neutre;
» O	:	1,982757264	négatif.

La charge de l'électron promu est presque entièrement sur C

Longueurs des liaisons : $R_{CN}=1,651$ Å beaucoup plus longue qu'une liaison CN simple (1,47 Å). La liaison peptidique peut donc être considérée comme rompue. $R_{CO}=1,41$ Å soit à peu près la longueur d'une liaison CO simple (1,43).

Ni^{++}. — Moment magnétique : 2,9 à 3,4 magnétons de Bohr. Électronégativité : 1,65. Électroaffinité : 0,22. Potentiel d'ionisation : $E_{12}=25,8$ eV.

Par ces caractéristiques, il semble très voisin de Co^{++}, mais il en diffère par la formation de ses complexes covalents par orbites internes. Ni^{++} possède huit électrons $3d$ et ne peut libérer qu'une case pour la formation d'un complexe dsp^2.

1° COMPLEXE dsp^2. — Considérons ce complexe dsp^2 avec les quatre électrons délocalisés de la liaison peptidique.

Charges :

Sur Ni^{II}	:	1,6813468,	très forte charge, contrairement à Mn^{II} et Co^{II};
» N	:	1,1033398,	au lieu de 2, N fortement positif;
» C	:	0,000133,	charge négligeable, donc très fortement positif;
» O	:	0,4276447,	positif.

Une grande partie des charges dues aux électrons mobiles se porte sur l'ion métallique. De plus, la somme des charges sur les atomes est de 3,2134643 au lieu de 4, donc une part assez importante des charges est délocalisée sur le cycle Ni—N—C—O, le rendant très stable.

Longueurs des liaisons : $R_{CN}=1,472$ Å, donc sensiblement une liaison simple, $R_{CO}=1,422$, qui représente aussi une liaison simple.

2° COMPLEXE d^2sp^3. — Cependant, on peut envisager que dans certains cas, une paire d'électrons $3d$ soit promue sur une orbitale libre du système des électrons délocalisés pour la formation d'un complexe d^2sp^3. Calculons les charges et les longueurs des liaisons dans ce système à six électrons mobiles

Charges :

Sur Ni^{II}	:	1,7001126,	sans changement notable;
» N	:	1,36900592,	toujours positif;
» C	:	1,688744829,	très fortement négatif;
» O	:	0,58103398,	toujours positif.

La charge sur Ni^{II} ne varie pas puisque les deux électrons promus sont délo-

calisés sur le cycle et plus particulièrement sur C. Si l'hydrolyse est possible, OH^- sera lié selon C—O—OH.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,696$ Å, les atomes N et C sont suffisamment éloignés pour que la liaison CN soit considérée comme rompue.

$R_{CO} = 1,275$ Å, presque une double liaison (1,24 Å).

La liaison peptidique peut donc être rompue par Ni^{II} dans un complexe octaédrique.

Zn^{++}. — Moment magnétique nul. Électronégativité : 1,3. Électro-affinité : 0,75. Potentiel d'ionisation $E_{12} = 27,2$ eV.

Zn^{++} a une couche M complète et ne paraît donc pas pouvoir donner de complexe d^2sp^3. En considérant un complexe sp^3d^2 avec quatre électrons mobiles sur le cycle Zn—N—C—O, on a

Charges :

Sur Zn^{II} :	1,405346732 ;		
» N :	0,100779304	au lieu de 2,	très fortement positif ;
» C :	0,175183596	» 1,	positif ;
» O :	1,85099597	» 1,	fortement négatif.

La paire d'électrons de N est presque entièrement délocalisée sur l'ion métallique et O a pris une partie de la charge de C.

Longueurs des liaisons : $R_{CN} = 1,503$ Å un peu plus longue qu'une liaison simple CN (1,47). $R_{CO} = 1,296$ Å beaucoup plus courte qu'une liaison simple CO.

Étant donnée la répartition des charges, N et C positifs tous les deux se repoussent. L'hydrolyse est possible, C fortement positif pouvant se lier à OH^-.

Discussion. — La formation du complexe enzyme-métal-substrat est liée à la structure électronique de l'ion métallique.

La distribution des charges à l'intérieur du complexe formé est réglée par le potentiel d'ionisation de l'ion métallique par rapport aux potentiels d'ionisation des atomes N, C et O de la liaison peptidique.

En considérant les potentiels d'ionisation $E_{12}/2$ de l'ion métallique, E_C de C E_N de NH et E_0 de O, on a trois catégories de mécanismes :

1° $E_{12}/2 \leq E_C < E_N$ et E_0. — Le système des électrons mobiles est très peu perturbé. Seuls les atomes de liaison N et O avec l'ion métallique ont leur polarité changée. N devient légèrement négatif et O positif. L'hydrolyse est possible, on a C—O—OH. La vitesse de réaction est rapide car les liaisons métal-substrat sont faibles. (Exemple : Mg^{++}).

2° $E_C < E_{12}/2 < E_N$ et E_0. — L'électron sur C n'est plus retenu par le potentiel E_C trop faible et les charges se répartissent principalement sur les atomes N et O qui ont les plus grands potentiels d'ionisation. (L'hydrolyse est possible et C devenu fortement positif se lie à OH^- selon $C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (Exemple Mn^{++} et Co^{++}).

3° $E_C < E_N$ et $E_0 \leqq E_{12}/2$. — Le système des électrons mobiles est très fortement perturbé. Selon le potentiel E_{12} de l'ion métallique une plus ou moins grande partie des charges se porte sur l'ion métallique, l'autre partie est délocalisée sur les liaisons du cycle les rendant assez stables.

Les ions métalliques du premier groupe de transition qui ont un potentiel d'ionisation élevé sont ceux :

(*a*. ayant plus de 7 électrons 3 *d* et moins de 10. Ils donnent des complexes carrés dsp^2 peu propices pour permettre la catalyse de la rupture de la liaison peptidique (Exemple : Ni^{++}, Cu^{++};

b. ayant une couche M complète et donnant des complexes covalents $sp^3 d^2$. C'est le cas de Zn^{++}, une partie de la charge de N passe sur l'ion métallique mais O retient une partie des charges. Le complexe est moins stable et l'hydrolyse possible selon le même mécanisme que pour Mn^{++}.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 116 et **247**, 1958, p. 932 et 2134.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une modification structurale du borure de fer* FeB. Note rectificative (*) de M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la Note parue récemment (1) sous le même titre, il y a lieu d'apporter la rectification suivante : aux 31e et 32e lignes, de la page 1466 il faut lire « Le passage α — β est irréversible du fait que la forme β est dans un état d'énergie moindre ».

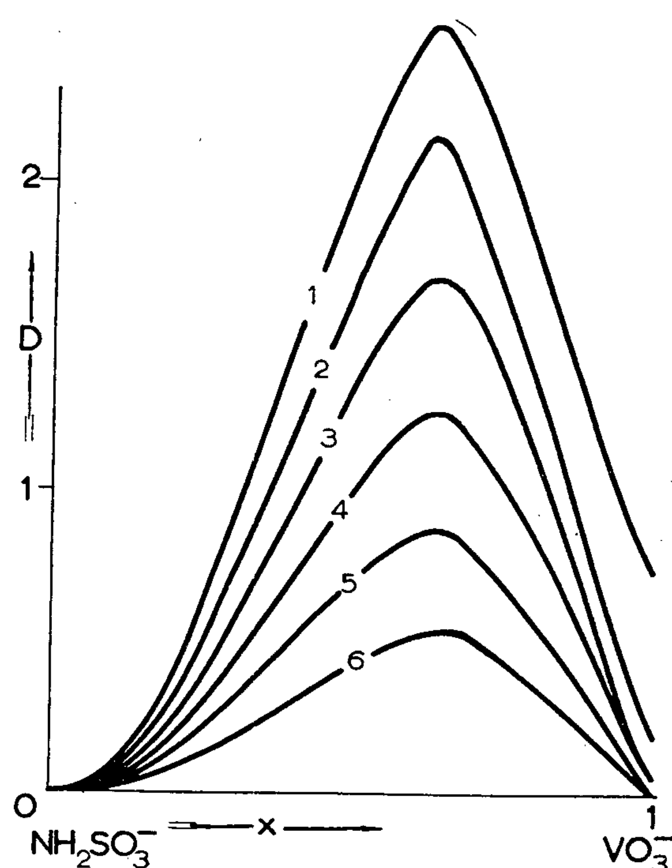
(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1464.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de vanadosulfamates en solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude spectrophotométrique ainsi que l'étude de la variation du pH des mélanges de solutions aqueuses du métavanadate d'ammonium et de l'acide sulfamique montrent la formation d'un ion vanadosulfamate dont la constante de dissociation K est égale à $K_{18} = 7,5 . 10^{-6}$.

Dans un travail antérieur (1) j'ai étudié la formation en solutions aqueuses des ions tungstosulfamates et molybdosulfamates. Ce travail se rapporte à l'étude de la formation des ions vanadosulfamates en solutions aqueuses. L'étude a été faite d'après la méthode spectrophotométrique des variations continues (2). Les spectres d'absorption ultraviolets des solutions aqueuses du

métavanadate d'ammonium montrent que ses solutions de concentration inférieure à 10^{-2} M ne présentent aucune absorption pour les longueurs d'onde plus grandes que 2 400 Å, région à laquelle les solutions aqueuses de l'acide sulfamique de même concentration sont également transparentes. Par conséquent on peut appliquer la méthode spectrophotométrique mentionnée ci-dessus dans cette région pour l'étude des mélanges des solutions aqueuses du métavanadate d'ammonium et de l'acide sulfamique. L'étude de ces mélanges provenant de solutions équimoléculaires montre qu'il ne se forme qu'un seul ion entre le sulfamate et le métavanadate.



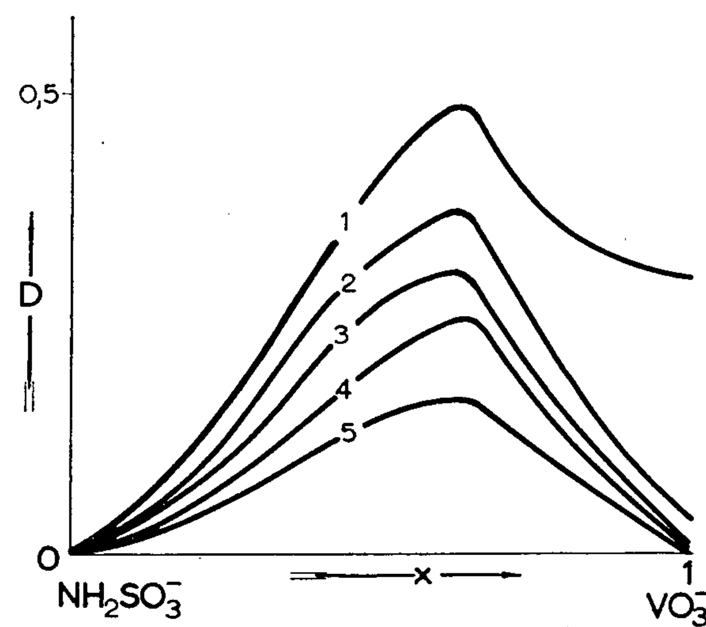
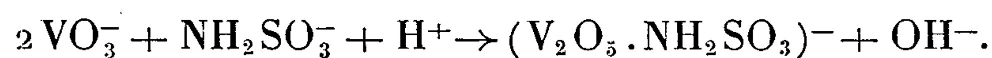


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$. Concentration des solutions 5.10^{-3} M.

Fig. 2. — Courbes $D = f(x)$ de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$. Concentration des solutions 10^{-3} M.

En effet les courbes expérimentales $D = f(x)$ (D, densité optique; x, composition du mélange) correspondant à différentes concentrations comprises entre 10^{-2} M et 10^{-4} M et à plusieurs longueurs d'onde ne montrent qu'un seul maximum dont la valeur est égale dans tous les cas à $X_M = 0{,}66$ (X étant la composition du mélange en métavanadate). Il résulte de cette valeur de X_M que le rapport moléculaire entre VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ dans la réaction d'équilibre est 2 mol de VO_3^- pour 1 mol de $NH_2SO_3^-$. Nous pouvons donc admettre la formation du vanadosulfamate $(V_2O_5 . NH_2SO_3)^-$ d'après la réaction



$$2\,VO_3^- + NH_2SO_3^- + H^+ \rightarrow (V_2O_5 . NH_2SO_3)^- + OH^-.$$

Les mêmes résultats ont été obtenus par l'étude de la variation du pH en fonction de la composition du mélange vanadate-sulfamate.

Les figures 1 et 2 représentent deux séries de courbes $D = f(x)$ provenant

de solutions équimoléculaires en VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ de concentrations 5.10^{-3} M et 10^{-3} M respectivement. Les courbes 1 à 6 de la figure 1 correspondent aux longueurs d'onde 3 600, 3 800, 4 000, 4 200, 4 400 et 4 600 Å, tandis que les courbes 1 à 5 de la figure 2 aux longueurs d'onde 3 400, 3 700, 3 900, 4 100 et 4 300 Å. La figure 3 représente les courbes $D = f(x)$ du VO_3^- et du $NH_2SO_3^-$ de concentrations 5.10^{-3} M et 10^{-3} M (courbes 1, 1′ et 2, 2′) et de leurs mélanges de composition X_M (courbes 3, 3′). Dans tous les cas l'épaisseur du liquide traversé était 1 cm.

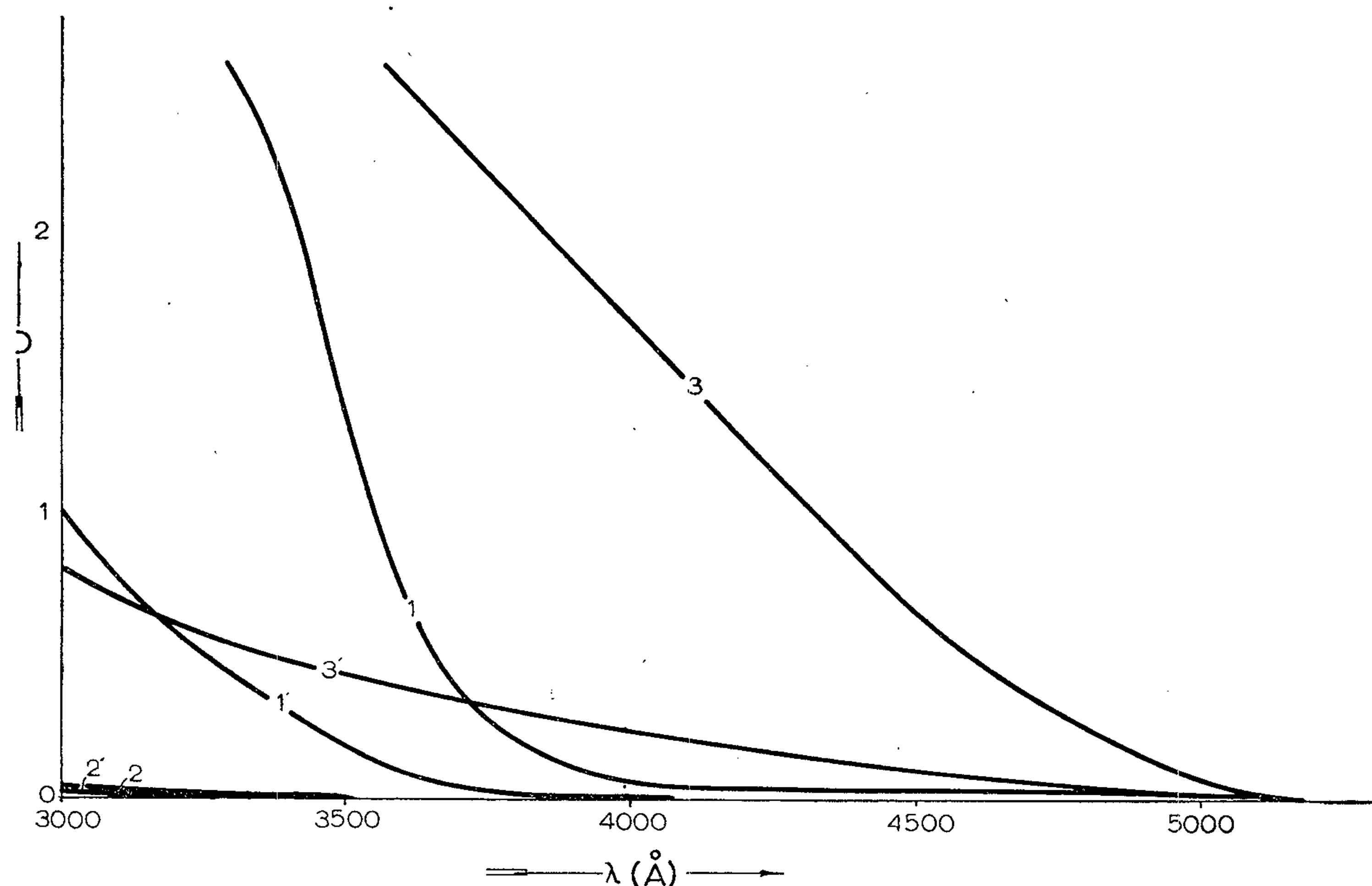


Fig. 3. — Courbes $D = f(x)$ des solutions de VO_3^-, $NH_2SO_3^-$ et $(V_2O_5NH_2SO_3)^-$. Concentration des solutions 5.10^{-3} M(1, 2, 3) et 10^{-3} M(1′, 2′, 3′).

La contante de dissociation de l'ion formé

$$K = \frac{(VO_3^-)^2(NH_2SO_3^-)}{(V_2O_5.NH_2SO_3^-)}$$

a été calculée par la même méthode spectrophotométrique d'après les relations suivantes ([3]).

$$Z = \Gamma \frac{(x + x')^2 - (x + x' + xx')}{3(x + x') - 4} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{[\Gamma(1 - x) - Z][\Gamma x - 2Z]^2}{Z},$$

Z étant la concentration du vanadosulfamate formé et x, x' la composition en métavanadate des deux mélanges de même densité optique et provenant de solutions de VO_3^- et $NH_2SO_3^-$ équimoculaires de concentration Γ. La valeur de la constante a été trouvée égale à $K_{18} = 7{,}5.10^{-6}$. Les mêmes résultats ont été obtenus en utilisant des solutions de VO_3^- et de $NH_2SO_3^-$ dans 1 M NaCl (force ionique constante).

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) P. SAKELLARIDIS, *Chimica Chronica*, 23 A, 1958, p. 263.
(2) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9-10, 1928, p. 113.
(3) P. SAKELLARIDIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 282.

(*Université d'Athènes, Laboratoire de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de l'azote sur le lithium à température ordinaire et le rôle de la vapeur d'eau dans cette réaction.* Note de MM. **JEAN BESSON** et **WERNER MÜLLER**, présentée par M. Louis Hackspill.

La couche noire qui se forme à l'air sur le lithium n'est pas du nitrure mais de l'hydroxyde provenant de l'humidité atmosphérique. A température ordinaire, l'azote sec est sans action. La fixation d'azote se produit si le métal est, ou a été, en contact un temps suffisant avec de la vapeur d'eau, même après une seconde fusion sous vide. Elle est retardée ou arrêtée par une couche trop épaisse d'hydroxyde.

L'action de l'azote sur le lithium, conduisant au nitrure Li_3N, est connue depuis longtemps. Elle est lente à température ordinaire et s'arrête peut-être complètement après formation d'une couche superficielle continue de nitrure [Deslandres (1)]. Mais Dafert et Miklauz (2) signalent qu'elle peut être totale et Frankenburger (3), étudiant sa cinétique de — 50 à + 50°, y décèle un processus de germination. A l'air, les résultats sont encore plus discordants. D'après Troost (4), l'air sec est sans action à température ordinaire, mais Epstein et Howland (5) observent la formation d'une couche noire non identifiée. Dans l'air humide, Dafert et Miklauz (6) obtiennent de l'hydroxyde, Yamaguchi (7) de l'hydroxyde mêlé d'oxyde et Guntz (8) du nitrure, mais Waber (9) admet que l'humidité empêche la formation de ce dernier.

Quoi qu'il en soit, on semble avoir toujours admis sans discussion que la couche noire qui se forme presque instantanément à l'air sur une surface fraîche de lithium est constituée par du nitrure, dont on pensait qu'il était le seul produit noir susceptible de se former dans ces conditions. Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est rien :

1° Suivant la technique de Dankow et Tschurajew (10), déjà utilisée par nous (11), on soumet des couches minces de lithium déposées par évaporation sur une lamelle de mica à l'action d'azote ou d'air à température ordinaire. Les résultats sont les suivants quelle que soit la pression :

Air sec	Pas de courbure ou courbure convexe insignifiante de la lame	La surface reste brillante
Air ordinaire (humide)	Forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement
Azote sec	Pas de courbure de la lame	La surface reste brillante
Azote humide	Forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement
Vapeur d'eau	Très forte courbure convexe de la lame	La surface noircit immédiatement

La courbure convexe prouvant l'existence d'une compression interne dans la couche noire, seul l'hydroxyde LiOH mais non l'oxyde ni le nitrure, peut constituer cette couche (rapport des volumes équivalents 1,26, contre 0,58 pour l'oxyde et 0,70 pour le nitrure). Sa formation préférentielle s'explique sans doute par le fait que les distances Li-Li dans les plans (001) de l'hydroxyde et (001) du métal diffèrent à peine, ce qui doit correspondre à une énergie d'activation très faible de la réaction.

2° On soumet pendant un temps variable à l'action de la vapeur d'eau des échantillons de lithium propres, puis, après évacuation de la vapeur d'eau, on introduit l'azote et l'on en suit l'absorption en fonction du temps à température ordinaire :

Durée de l'action de la vapeur d'eau.	Aspect de la couche formée.	Caractéristiques de la réaction avec l'azote.
Aucune	Surface brillante.	Encore pas de réaction après 8 jours
Moins de 5 s	Noire	Encore pas de réaction après 3 jours
2 mn	Gris-noire	La réaction commence après 3 h. Elle est complète en 3 jours
4 h 20 mn	Blanche, avec efflorescences de LiOH, H_2O	La réaction ne devient observable qu'après 18 h
4 jours	Blanche, avec efflorescences de LiOH, H_2O (épaisseur 0,5 mm)	Encore pas de réaction après 2 jours

Il apparaît ainsi nettement que, si l'azote sec est sans action sur le lithium à température ordinaire, la présence d'une couche d'hydroxyde suffisante, mais pas trop épaisse, est susceptible de provoquer la formation de nitrure.

3° Du lithium ayant été en contact avec de la vapeur d'eau est refondu sous vide, l'hydroxyde se transformant alors en oxyde par action sur le métal ([11]), puis soumis à l'action de l'azote à température ordinaire, en même temps qu'un échantillon absolument propre. Ce dernier reste inattaqué, tandis que le premier se transforme assez rapidement en nitrure. L'effet catalytique de l'hydroxyde se manifeste donc même après une seconde fusion.

Ainsi s'expliquent les contradictions relevées plus haut. Les expériences ayant conduit à une fixation d'azote dès la température ordinaire ont été effectuées avec un gaz non totalement desséché (Epstein et Howland, Guntz) ou avec un métal non débarrassé de la couche noire (d'hydroxyde) formée à l'air (Dafert et Miklauz, Frankenburger). L'effet catalytique de la vapeur d'eau signalé par Guntz est donc réel, mais il faut que la couche d'hydroxyde formé soit comprise entre certaines limites, ce qui rend compte des observations de Waber et de Dafert et Miklauz.

Nous avons tenté de mettre ce rôle catalytique en relation avec les distances interatomiques dans le métal, l'hydroxyde et le nitrure, mais

sans résultat certain. Le plus simple est d'admettre, jusqu'à nouvel avis, qu'il s'agit d'un effet mécanique, la réaction de la vapeur d'eau ou de l'hydroxyde primaire sur le lithium produisant un dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire des déformations à la surface du métal communiquant avec l'atmosphère par des pores et susceptibles de jouer le rôle de germes de formation pour le nitrure suivant le processus décrit par Frankenburger.

(1) H. Deslandres, *Comptes rendus*, **121**, 1895, p. 886.
(2) F. W. Dafert et R. Miklauz, *Monatsh.*, **31**, 1910, p. 797.
(3) W. Frankenburger, *Z. Elektrochem.*, **32**, 1926, p. 481.
(4) L. Troost, *Ann. Chim. Phys.*, [3], **51**, 1857, p. 103.
(5) L. F. Epstein et W. H. Howland, *Science*, **114**, 1951, p. 443; *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1957, p. 1931.
(6) F. W. Dafert et R. Miklauz, *Monatsh.*, **31**, 1910, p. 988.
(7) S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **18**, 1943, p. 57.
(8) A. Guntz, *Comptes rendus*, **121**, 1895, p. 946.
(9) J. T. Waber, *Metal progress*, **62**, 1952, p. 76.
(10) P. D. Dankow et P. V. Tschurajew, *Doklad. Akad. Nauk.*, **73**, 1950, p. 1221.
(11) J. Besson et W. Müller, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1869.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes binaires formés par le chlorure de nitrosyle et les tétrachlorures de carbone et de germanium.* Note de M. **Claude Devin**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'analyse thermique des mélanges de chlorure de nitrosyle et de tétrachlorure de germanium met en évidence l'existence du composé $GeCl_4$, $2NOCl$, stable à température inférieure à — 62°,3 et subissant une transformation allotropique à — 65°,9. A titre de comparaison, l'étude du système chlorure de nitrosyle-tétrachlorure de carbone a été faite. L'existence de deux variétés allotropiques de chlorure de nitrosyle est prouvée.

Une Note précédente a été consacrée à l'étude par analyse thermique des mélanges de tétrachlorure de silicium et de chlorure de nitrosyle (1). La technique décrite est appliquée ici aux systèmes binaires formés d'une part par le chlorure de nitrosyle, d'autre part par le tétrachlorure de carbone ou par le tétrachlorure de germanium.

1. *Système* $NOCl$-CCl_4. — La courbe de refroidissement du tétrachlorure de carbone pur comporte deux paliers : le premier à — 22°,9, correspond à la cristallisation, le second, à — 47°,7, à la transformation allotropique $CCl_4\alpha \rightleftharpoons CCl_4\beta$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles indiquées généralement (2). Le chlorure de nitrosyle cristallise à — 61°,5.

Les résultats obtenus ont été reportés sur le diagramme I (*fig.* 1); en abscisses figurent les pourcentages en tétrachlorure de carbone, en ordonnées, les températures.

Le palier eutectique DD′, à — 70°,2, est observable sur toute l'étendue du diagramme. La composition du mélange eutectique E est de 49 % en CCl_4. La signification du palier C_1T_1 (— 64°,1) sera donnée ultérieurement.

2. *Système* NOCl — $GeCl_4$. — La température de cristallisation du tétrachlorure de germanium pur a été trouvée égale à — 49°,8, la valeur admise est — 49°,5 ± 0°,2 ([3]). Le diagramme II (*fig.* 2) correspondant à ce système, montre l'existense du composé $GeCl_4$, 2NOCl, à fusion non congruente et stable à une température inférieure à — 62°,3, (% $GeCl_4$: 62,07). Le palier GT_2 (— 62°,3) est un palier de transition.

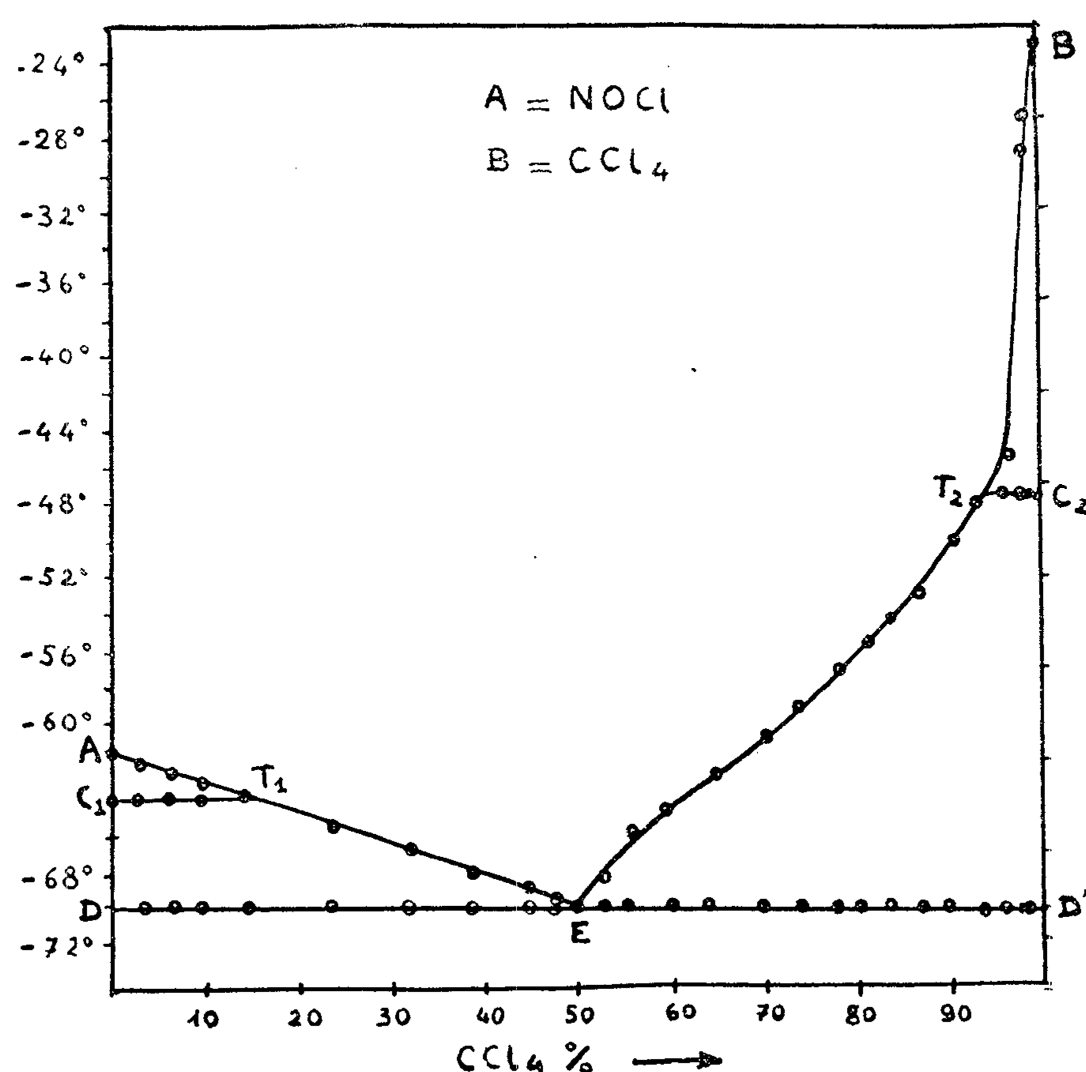


Fig. 1.

Le palier eutectique DF (— 65°), s'observe entre les compositions limites 0 et 62,07 % en $GeCl_4$; le point E correspond à un mélange à 30 % en tétrachlorure de germanium.

Le palier θθ′ (— 65°,9), observable sur toute l'étendue du diagramme, correspond à la transformation allotropique [$GeCl_4$, 2NOCl]α ⇌ [$GeCl_4$, 2NOCl]β. On trouve à — 64°,1 le palier CT.

3. *Interprétation des paliers* CT *et* C_1T_1. — Aucun composé n'apparaît le long de ces paliers. Qu'il s'agisse de C_1T_1 (*fig.* 1) ou de CT (*fig.* 2), la seule phase liquide possible est une solution du tétrachlorure dans NOCl. Les deux phases solides nécessaires à l'invariance du système ne peuvent être fournies que par le chlorure de nitrosyle qui apparaît ainsi comme pouvant exister sous deux formes α et β, transformables l'une dans l'autre à — 64°,1.

L'existence de deux variétés allotropiques du chlorure de nitrosyle n'a jamais été signalée, pourtant ce corps est décrit comme cristallisant soit en un solide jaune ([4]), soit en un solide rouge ([5]).

D'après nos observations personnelles, on obtient un solide rouge par refroidissement lent du liquide, et une masse cristalline jaune clair par refroidissement rapide soit du liquide, soit du gaz. De plus, les courbes de refroidissement du chlorure de nitrosyle montrent, après un net palier à — 61°,5, une série d'accidents à — 64° environ.

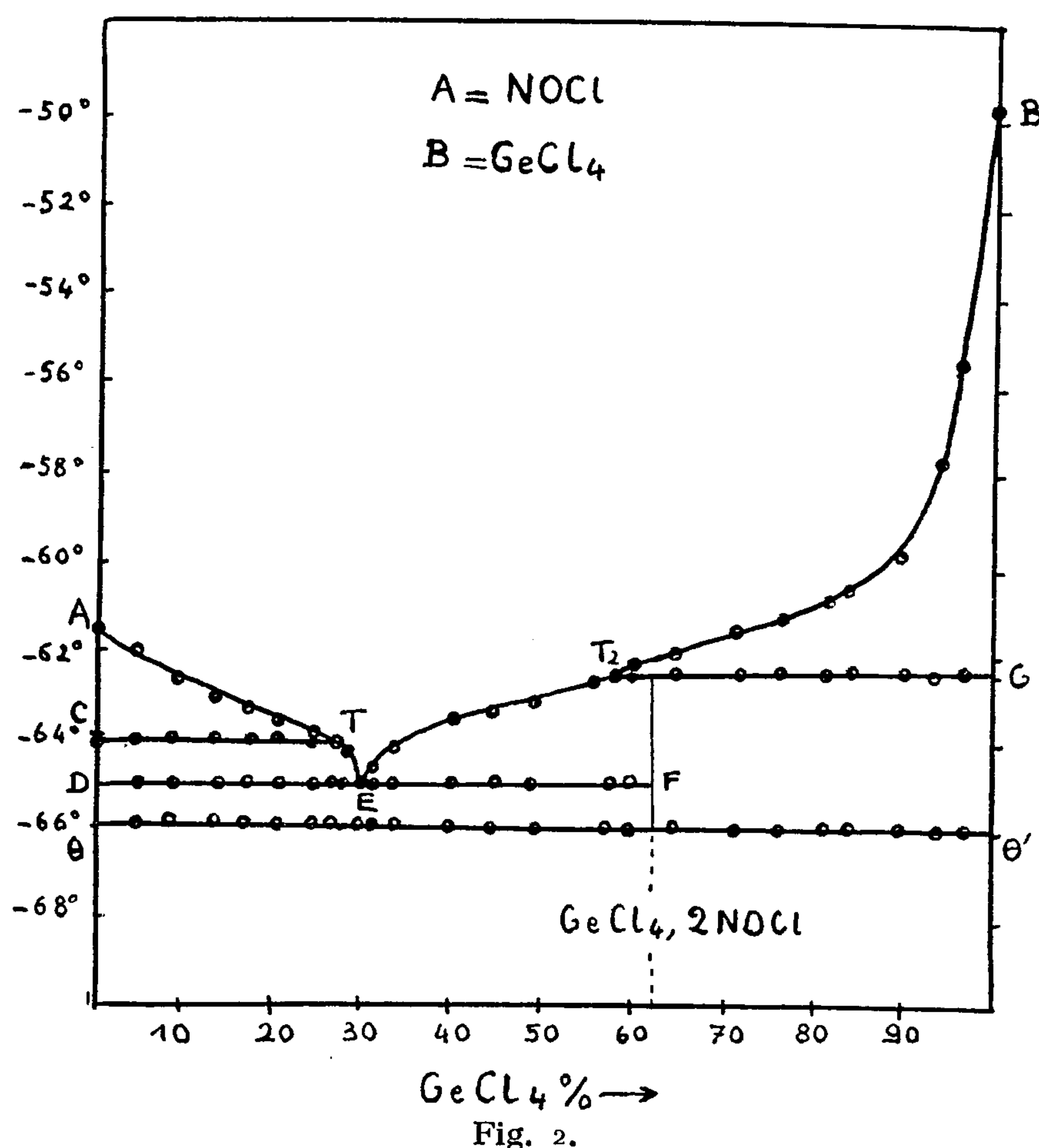


Fig. 2.

La transformation $NOCl\alpha \rightleftharpoons NOCl\beta$ a été directement mise en évidence, en opérant au réchauffement, avec l'appareil suivant :

Un tube laboratoire (L), dans lequel est placé le thermomètre, est muni d'un réservoir latéral (R), destiné à recevoir le chlorure de nitrosyle. Après distillation de ce dernier, l'appareil est scellé afin d'éviter toute rentrée d'air humide.

(R) est refroidi à — 50° pendant 1 h, puis (L) est plongé dans un vase de Dewar contenant de l'oxygène liquide; l'appareil est incliné de manière à ce que NOCl coule rapidement de (R) en (L) et se trouve rapidement refroidi. On obtient de cette manière un solide jaune dont la courbe de réchauffement montre, à côté du palier de fusion à — 61°,5, un net palier de transformation à — 64°,1.

La variété NOCl β jaune apparaît ainsi comme étant stable à basse température, elle se transforme en NOCl α rouge dès — 64°,1.

Ces résultats permettent de compléter le tracé du diagramme relatif au système $SiCl_4$ — NOCl ([1]), dans lequel le palier à — 64°,1, qui y figure également, avait été interprété comme étant un palier de transition, correspondant à la fusion non congruente du composé $SiCl_4$, 2 NOCl. Toutefois, la méthode employée n'est pas d'une précision telle qu'elle nous permette de différencier deux phénomènes ayant lieu pratiquement à la même température. C'est pourquoi le diagramme $SiCl_4$ — NOCl doit être complété, le long de S′T, d'un domaine très restreint, mais non nul, correspondant à la transformation NOCl α ⇌ NOCl β, suivie au refroidissement de l'apparition de $SiCl_4$, 2 NOCl.

([1]) C. Devin et R. Perrot, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 950.

([2]) H. L. Johnston et E. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 31.

([3]) M. Dennis et E. Hange, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1922, p. 305; M. Dennis, *Z. anorg. allg. Chem.*, **121**, 1928, p. 174.

([4]) L. Francesconi et G. Bresciani, *Gazz. Chim. Ital.*, **2**, 1904, p. 18.

([5]) W. J. Van Heteren, *Z. anorg. allg. Chem.*, **22**, 1899, p. 277; L. W. Wittaker, F. O. Lundstrom et A. R. Merz, *Industrial and Engineering Chemistry*, **23**, 1931, p. 1410; C. C. Addison et R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1**, 1949, p. 3138.

(Faculté des Sciences de Besançon, Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes des pervenches* (Vinca) *: relations entre la vincamédine et la vincamajine.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot, Jean Le Men** et Mlle **Christiane Fan**, présentée par M. Marcel Delépine.

La vincamédine est une O-acétylvincamajine.

La vincamajine ([1]), alcaloïde cristallisé extrait de la grande pervenche (*Vinca major* L.) a été retrouvée dans une autre Apocynacée : le *Tonduzia longifolia* (A. DC.) Markgraf ([2]).

Nous avons montré que cet alcaloïde dihydroindolique monobasique, répond à la formule $C_{22}H_{26}O_3N_2$ et comporte les groupements fonctionnels suivants : un OCH_3, un NCH_3, un C-CH_3 et un H^+.

La vincamédine, alcaloïde principal des feuilles du *Vinca difformis* Pourr. ([3]), est également une base dihydroindolique à laquelle nous avons attribué la formule $C_{24}H_{28}O_4N_2$. Les groupements fonctionnels sont un OCH_3, un NCH_3, deux C—CH_3 et pas d'atome d'hydrogène mobile.

Les spectres infrarouges de ces deux alcaloïdes présentent de nombreuses

analogies, laissant deviner entre ces deux substances une étroite parenté structurale. On relève cependant dans le spectre de la vincamédine, une bande (CO) ester, surnuméraire, non observée dans le spectre de la vincamajine.

La différence des deux formules brutes ($—CH_2—CO—$) et celle des données spectrales conduisent à penser que la vincamédine est une O-acétylvincamajine.

Le bien-fondé de cette hypothèse est ainsi confirmé :

La vincamédine libère, par hydrolyse alcaline en tube scellé, suivie d'un entraînement à la vapeur en présence d'acide phosphorique, un acide volatil; (CH_3CO) % : calculé 10,5; trouvé 11,2.

Par réduction au moyen de $LiAlH_4$, la vincamajine comme la vincamédine, fournissent un alcool non cristallisé dont le spectre infrarouge ne comporte pas de bande dans la région des CO esters, mais dont le dérivé acétylé cristallisé est identique dans les deux cas : même point de fusion F 202°, non abaissé après mélange; superposition des spectres infrarouges et bonne concordance des analyses : $C_{23}H_{28}O_3N_2$ calculé %, C 72,6; H 7,4; trouvé % respectivement C 72,9; H 7,4 et C 72,6; H 7,2.

L'hydrolyse alcaline, pendant 2 h, à reflux, au sein de la potasse alcoolique 2 *N* de la vincamajine d'une part et de la vincamédine d'autre part est incomplète, mais dans l'un et l'autre cas, on isole un même acide F 357°. L'identité est confirmée par la superposition possible des spectres infrarouges : une bande à 3,1 μ (OH associé) et une bande intense à 6,2 μ (carboxyle) et par l'analyse : $C_{21}H_{24}O_3N_2$, H_2O, calculé %, C 68,65; H 7,05; N 7,56; trouvé C 68,68; H 7,07; N 7,59 (acide issu de la vincamédine et séché à froid); $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,85; N 7,95, un $N(CH_3)$ 4,26, un $C(CH_3)$ 4,26 et deux H^+ 0,56; trouvé %, C 71,5; H 6,8; N 7,8; OCH_3 0; $N(CH_3)$ 4,21; $C(CH_3)$ 3,28 et H^+ 0,43 (même acide, séché 5 h à 100° sous 0,01 mm Hg).

L'estérification de cet acide au moyen du méthanol en présence d'acide chlorhydrique gazeux fournit un chlorhydrate dont la base F 223-224° est semblable en tous points à la vincamajine.

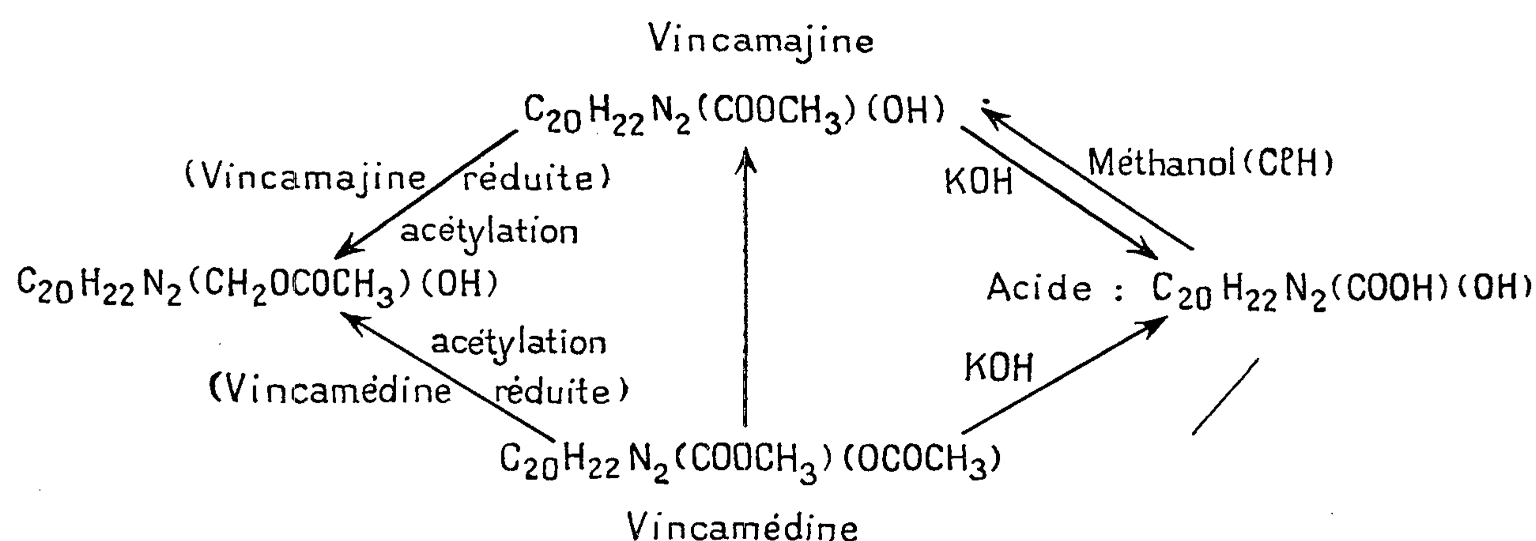
La vincamédine chauffée durant 8 h au sein du méthanol sous courant d'acide chlorhydrique gazeux sec conduit de la même manière à un alcaloïde F 224°; $[\alpha]_D - 50°$ ($c = 0,25$, alcool à 96°) identique à la vincamajine comme le montrent également la superposition des spectres infrarouges et l'analyse : $C_{22}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 72,10; H 7,15; O 13,10; N 7,65; un OCH_3 7,47; trouvé % C 72,3; H 7,3; O 13,4; N 7,6 et OCH_3 8,7.

Les résultats précédents peuvent être schématisés de la façon ci-après.

L'acétylation de la vincamajine soit par l'anhydride acétique, soit par le cétène, en vue de passer directement à la vincamédine a été vainement tentée. Cet échec est à rapprocher du fait que les produits de réduction par l'hydrure de lithium-aluminium des deux alcaloïdes fournissent, par acétylation, un seul et même dérivé monoacétylé.

Le non-déplacement du spectre ultraviolet de la vincamajine, en milieu alcalin montre que l'hydroxyle de cet alcaloïde n'est pas de nature phénolique mais sans doute alcoolique secondaire ou tertiaire, et stériquement protégé.

La vincamédine est bien l'O-acétylvincamajine.



(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) M.-M. JANOT et J. LE MEN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1311.

([2]) S. GOODWIN et E. C. HORNING, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 846.

([3]) M.-M. JANOT, J. LE MEN et Y. HAMMOUDA, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 85; M.-M. JANOT, J. LE MEN et C. FAN, *Ann. pharm. fr.*, 15, 1957, p. 513.

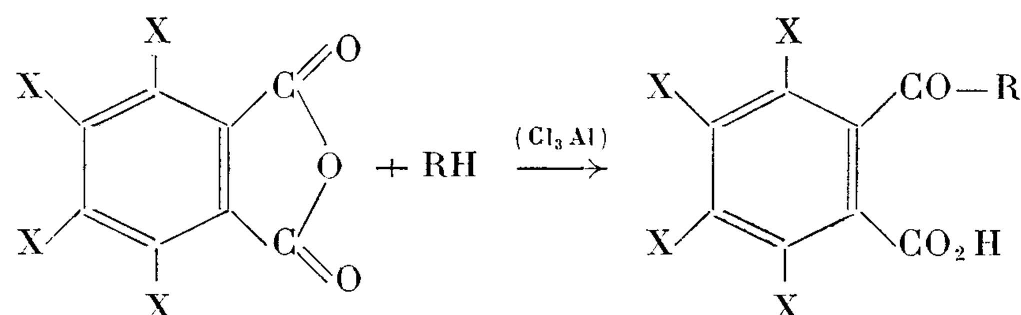
(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes moléculaires et combinaisons de covalence entre les anhydrides phtaliques tétrahalogénés et les hydrocarbures aromatiques.* Note de MM. **NGUYEN P. BUU-HOÏ** et **PIERRE JACQUIGNON**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une comparaison est faite entre certaines propriétés des complexes moléculaires et celles des combinaisons de covalence correspondantes (acides *o*-aroylbenzoïques) entre les anhydrides tétrachloro- et tétrabromophtaliques et certains hydrocarbures aromatiques : pyrène, acénaphtène, fluorène, tétraline diphényle et un éther phénolique, l'anisole.

On sait que les anhydrides phtaliques tétrahalogénés fournissent aisément des composés d'addition avec de nombreuses molécules aromatiques du type des hydrocarbures polycycliques et des éthers phénoliques ([1]); en termes actuels de chimie théorique, ces anhydrides constituent des « accepteurs » d'électrons, capables d'entrer en coordination avec des « donneurs » d'électrons, avec mise en commun des électrons π de ces dernières molécules ([2]). Les complexes ainsi obtenus sont des complexes *équimoléculaires*, et sont souvent très fortement colorés, l'effet bathochrome observé étant d'autant plus accentué que la molécule du donneur d'électrons est plus fortement conjuguée ([3]).

Il était intéressant de rechercher si cet effet bathochrome persiste lorsque la molécule d'un anhydride phtalique tétrahalogéné entre en combinaison avec la molécule d'hydrocarbure polycyclique ou d'éther phénolique, non plus par l'intermédiaire des forces de valence secondaire, mais au moyen d'une liaison covalentielle normale avec formation d'un acide *o*-aroyltétrahalogénobenzoïque selon l'équation de réaction :



De plus, il était intéressant de savoir si de tels acides *o*-aroyltétrahalogénobenzoïques conserveraient encore la capacité de contracter des combinaisons de coordination avec une molécule d'hydrocarbure polycyclique ou d'éther phénolique. Pour ces deux raisons, nous avons été amenés à synthétiser un certain nombre d'acides *o*-aroyltétrachloro- et *o*-aroyltétrabromobenzoïques qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrits jusqu'à présent.

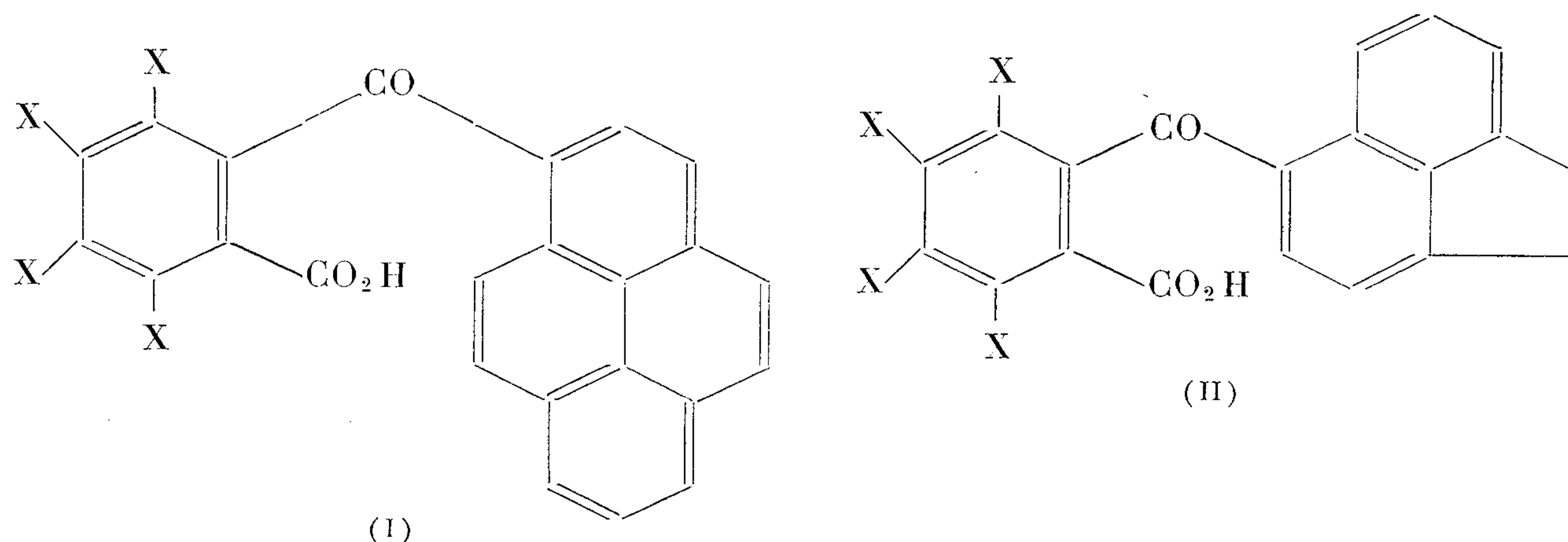
La synthèse de ces acides a été réalisée en faisant réagir l'anhydride tétrachlorophtalique ou l'anhydride tétrabromophtalique sur la quantité équimoléculaire d'un hydrocarbure aromatique ou d'un éther phénolique au sein du benzène, et en présence de chlorure d'aluminium, le mélange réactionnel étant chauffé au bain-marie pendant une demi-heure vers 50°, puis abandonné à température ordinaire pendant 12 h. Après le traitement habituel à la glace et à l'acide chlorhydrique, on obtient en général le produit de la réaction sous la forme d'un précipité insoluble, qu'on essore et qu'on recristallise plusieurs fois du benzène; les rendements sont excellents et dépassent toujours 70 % de la théorie. Nous avons ainsi pu obtenir les acides cétoniques suivants :

1° *Acide o-(pyrénoyl-3) tétrachlorobenzoïque* (I; X = Cl); cet acide se présente sous forme de longues aiguilles jaune foncé, fondant au-dessus de 300°, et donnant avec la N.N-diméthylaniline une coloration orangée ($C_{24}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 59,0 et H 2,0; trouvé %, C 58,7 et H 2,1).

2° *Acide o-(pyrénoyl-3) tétrabromobenzoïque* (I; X = Br); belles aiguilles brillantes, jaune orangé, F 290° (décomp. > 270°) ($C_{24}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 43,3 et H 1,5; trouvé %, C 43,6 et H 1,2); ce composé se dissout dans la N.N-diméthylaniline en donnant une coloration orangée.

3° *Acide o-(acénaphtoyl-5) tétrachlorobenzoïque* (II; X = Cl); aiguilles jaunes, F 290° ($C_{20}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 54,5 et H 2,3; trouvé %, C 54,2 et H 2,4).

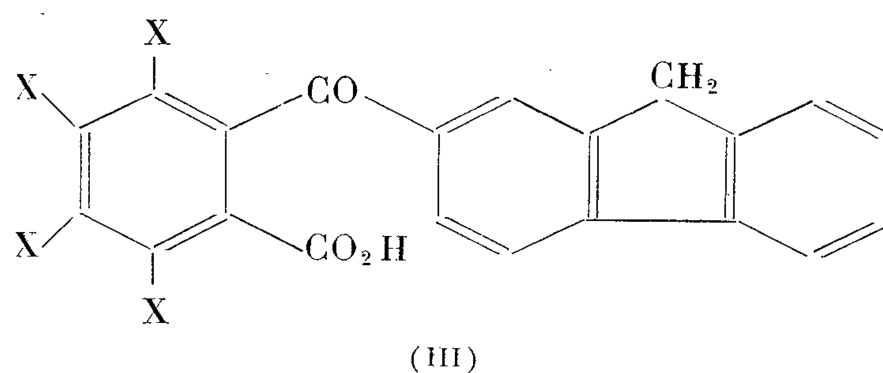
4° *Acide o-(acénaphtoyl-5) tétrabromobenzoïque* (II; X = Br); prismes jaunes, F 289° ($C_{20}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 38,8 et H 1,6; trouvé %, C 39,1 et H 1,9).



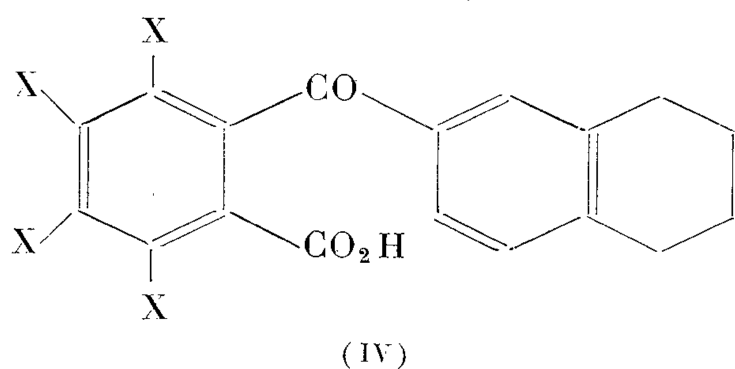
(I) (II)

5° *Acide o-(fluorénoyl-2) tétrachlorobenzoïque* (III; X = Cl); microaiguilles incolores, F 164° ($C_{21}H_{10}O_3Cl_4$, calculé %, C 55,8 et H 2,2; trouvé %, C 55,5 et H 2,5).

6° *Acide o-(fluorénoyl-2) tétrabromobenzoïque* (III; X = Br); fines aiguilles jaune très pâle, F 192-193° ($C_{21}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 40,0 et H 1,6; trouvé %, C 40,3 et H 1,7)



(III)



(IV)

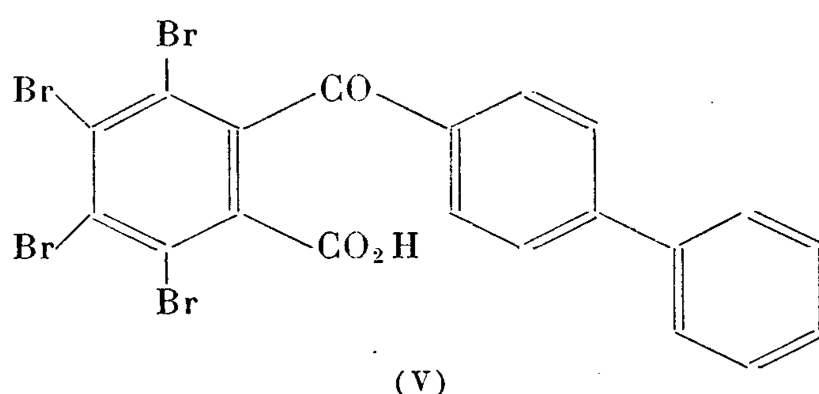
7° *Acide o-(tétraloyl-2) tétrachlorobenzoïque* (IV; X = Cl); fines aiguilles incolores, F 169° ($C_{18}H_{12}O_3Cl_4$, calculé %, C 51,7 et H 2,9; trouvé %, C 51,7 et H 2,9).

8° *Acide o-(tétraloyl-2) tétrabromobenzoïque* (IV; X = Br); fins prismes incolores, F 207° ($C_{18}H_{12}O_3Br_4$, calculé %, C 36,2 et H 2,0; trouvé %, C 36,5 et H 2,0).

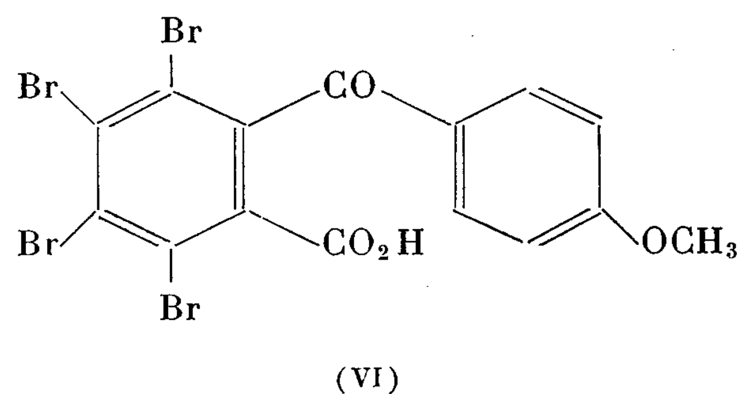
9° *Acide o-(xénoyl-4) tétrabromobenzoïque* (V); fines aiguilles incolores, F 234° ($C_{20}H_{10}O_3Br_4$, calculé %, C 38,8 et H 1,6; trouvé %, C 38,9 et H 1,6).

10° *Acide o-(anisoyl-4) tétrabromobenzoïque* (VI); ce composé cris-

tallise de l'acide acétique sous forme de fines aiguilles incolores, F 232° ($C_{15}H_8O_4Br_4$, calculé %, C 31,3 et H 1,4; trouvé %, C 31,4 et H 1,2).



(V)



(VI)

Aucun de ces acides cétoniques halogénés n'a fourni de combinaison moléculaire stable avec des hydrocarbures aromatiques ou des éthers phénoliques, et qui puisse être isolé à l'état de pureté, ce qui montre qu'au point de vue des forces de valence secondaires, les molécules de ces acides se montrent plus « saturées » que celles des anhydrides phtaliques halogénés correspondants. Enfin, le fait que des composés tels que (I) et (II) puissent être colorés, alors que le benzoyl-3 pyrène et le benzoyl-5 acénaphtène sont incolores, montre que, même après que la molécule d'un anhydride phtalique tétrahalogéné est entrée en combinaison covalentielle avec un donneur d'électrons, ce dernier continue, au point de vue de l'absorption de la lumière, à subir l'influence du reste tétrahalogénophtalique.

(1) P. PFEIFFER, *Organische Molekülverbindungen*, 2e éd., Ferdinand Enke (Stuttgart, 1927); N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1056; *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1272.

(2) *Cf.* N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 488; R. S. MULLIKEN, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.

(3) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Experientia*, 9, 1957, p. 375.

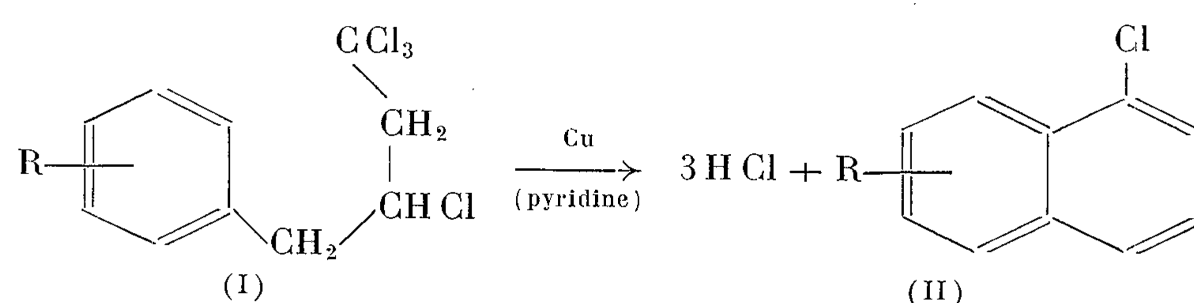
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'α-chloronaphtalène et de quelques-uns de ses dérivés à partir des produits d'addition de* CCl_4 *sur les allylbenzènes.* Note de M. **RAYMOND QUELET** et Mme **RAYMONDE DURAND-DRAN**, présentée par M. Marcel Delépine.

Chauffés sur poudre de cuivre, dans la pyridine, les tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butanes, résultant de la fixation de CCl_4 sur l'allylbenzène et sur ses dérivés méthylés ou méthoxylés, se déchlorhydratent partiellement et se cyclisent pour donner l'α-chloronaphtalène ou ses dérivés méthylés ou méthoxylés.

Nous avons indiqué, dans une Note antérieure (1), qu'il était possible d'obtenir dans de bonnes conditions les tétrachloro-1.1.1.3 phényl-4 butanes du type (I) en chauffant l'allylbenzène, les allyltoluènes ou le *p*-méthoxy-4

allylbenzène avec le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde d'acétyle.

Soumis à chaud à l'action de la poudre de cuivre, en présence d'un excès le pyridine, ces tétrachloroarylbutanes possèdent la propriété remarquable de se cycliser en donnant, après départ de trois molécules d'acide chlorhydrique, l'α-chloronaphtalène ou ses dérivés méthylés ou méthoxylés (II)



Une étude méthodique du phénomène nous a fourni les renseignements suivants :

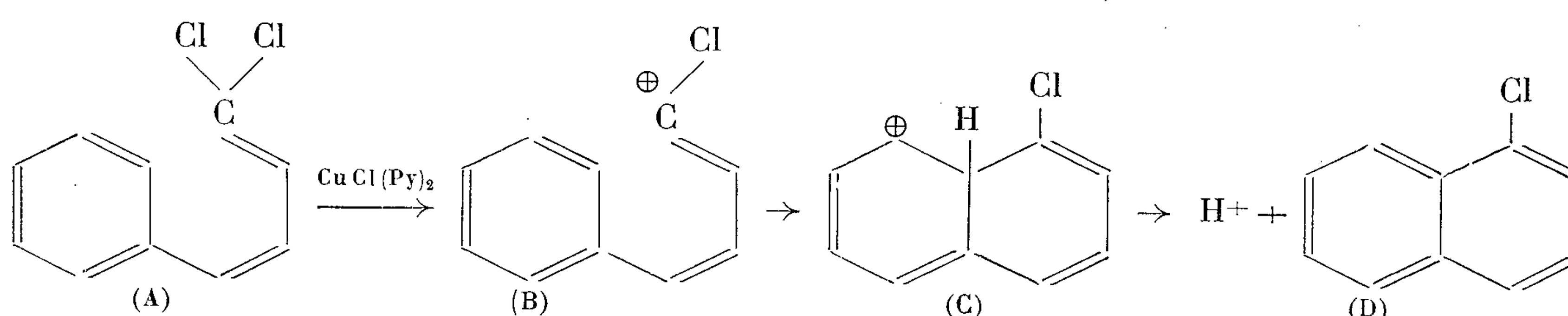
1° La présence de pyridine est indispensable pour que la cyclisation se produise. On en déduit que le premier stade de la réaction est une déchlorhydratation qui transforme le dérivé tétrachloré du phénylbutane en ω-dichlorophénylbutadiène (en même temps le cuivre est transformé en chlorure cuivreux qui reste en dissolution sous forme de complexe pyridinique).

2° Le cuivre, seul ou en présence de pyridine, est sans action sur le dichlorophénylbutadiène.

L'agent de cyclisation est le complexe chlorure cuivreux-pyridine. En le chauffant avec l'ω-dichlorophénylbutadiène, on obtient l'α-chloronaphtalène dans de bonnes conditions. D'autre part, on aboutit au même résultat en chauffant directement le tétrachlorophénylbutane avec ce complexe cuivreux.

Cette réaction est à rapprocher de celle signalée par S. A. Faseeh ([2]) qui cyclise l'ω-chlorophénylbutadiène en naphtalène par chauffage avec du chlorure stanneux. Nous n'avons cependant pas réussi à cycliser le dichlorophénylbutadiène en opérant dans les conditions indiquées par cet auteur.

Cette cyclisation, dans notre cas, peut s'interpréter en supposant que le complexe cupropyridinique (CuCl peut former des complexes en fixant 2 ou 4 mol de pyridine) provoque le départ « nucléofuge » d'un chlore en faisant apparaître un carbocation (B) :



La réaction se poursuit suivant le processus des substitutions électrophiles : addition électrophile [produit transitoire (C)] suivie du départ d'un proton.

La réaction s'effectue en chauffant pendant 15 à 20 mn à l'ébullition, en agitant, le mélange suivant : dérivé tétrachloré de l'arylbutane : 0,1 mole; pyridine sèche : 180 ml; poudre de cuivre ([3]) : 9 à 10 g. On laisse refroidir à la température ordinaire puis on maintient le produit à la glacière pendant 24 h. L'abondant magnat cristallin constitué par des complexes chlorure cuivreux-pyridine et chlorure cuivrique-pyridine est essoré puis lavé à l'éther ou au benzène. On chasse sous pression réduite le solvant et la majeure partie de la pyridine; le résidu est repris à l'eau chlorhydrique, extrait à l'éther, séché et distillé sous pression réduite. L'α-chloronaphtalène ou son dérivé est purifié par redistillation ou cristallisation fractionnée (Rdt 40 à 60 %).

Produits obtenus. — *Chloro-1 naphtalène* (II, R=H) par cyclisation du phényl-4 tétrachloro-1.1.1.3 butane (Rdt 60 %), liquide, $É_{0,1}$ 56-60°; n_D^{20} 1,6256; picrate F 137° ([4]). Comme produit secondaire (en opérant en présence de cuivre) on obtient *l'α.α'-binaphtyle*, F 160-161° ([5]).

Chloro-1 méthyl-5 naphtalène [II, R=(5)—CH_3], à partir du tétrachloro-1.1.1.3 ortho-tolyl-4 butane, cristaux incolores (méthanol), F 56-57°.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; Cl 20,07; trouvé %, C 74,6; H 4,98; Cl 20,24.

L'hydrolyse du dérivé lithié donne l'α-méthylnaphtalène.

Chloro-1 méthyl-6 naphtalène [II, R=(6)—CH_3], Rdt 50 à 65 % soit à partir du tétrachloro-1.1.1.3 (méta-tolyl)-4 butane, soit à partir de l'ω-dichloro-méta-tolylbutadiène (action de CuCl, pyridine), liquide incololore, $É_{0,1}$ 62-64°, n_D^{23} 1,6107, d_{23}^{23} 1,147; picrate F 101°.

L'hydrolyse de son dérivé lithié donne du β-méthylnaphtalène.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; trouvé %, C 74,70; H 5,3.

Chloro-1 méthyl-7 naphtalène [II, R=(7)—CH_3] par cyclisation du tétrachloro (para-méthyltolyl) butane, liquide incolore, $É_{12}$ 137-138°, n_D^{16} 1,6148, d_{21}^{21} 1,138; picrate F 96°.

Analyse : $C_{11}H_9Cl$, calculé %, C 74,79; H 5,14; trouvé %, C 74,60; H 5,3.

Chloro-1 méthoxy-7 naphtalène [II, R=(7)—OCH_3], Rdt 50 % par cyclisation du (para-méthoxyphényl)-4 tétrachloro-1.1.1.3 butane : cristaux incolores (méthanol), F 41,5; picrate F 93-94°.

Analyse : $C_{11}H_9OCl$, calculé %, C 68,60; H 4,78; Cl 18,43; trouvé %, C 68,20; H 4,90; Cl 18,5.

([1]) R. Quelet et Mme R. Durand-Dran, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 774.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3708.

([3]) On utilise de la poudre de cuivre électrolytique préalablement réduite par H_2 sec vers 250°.

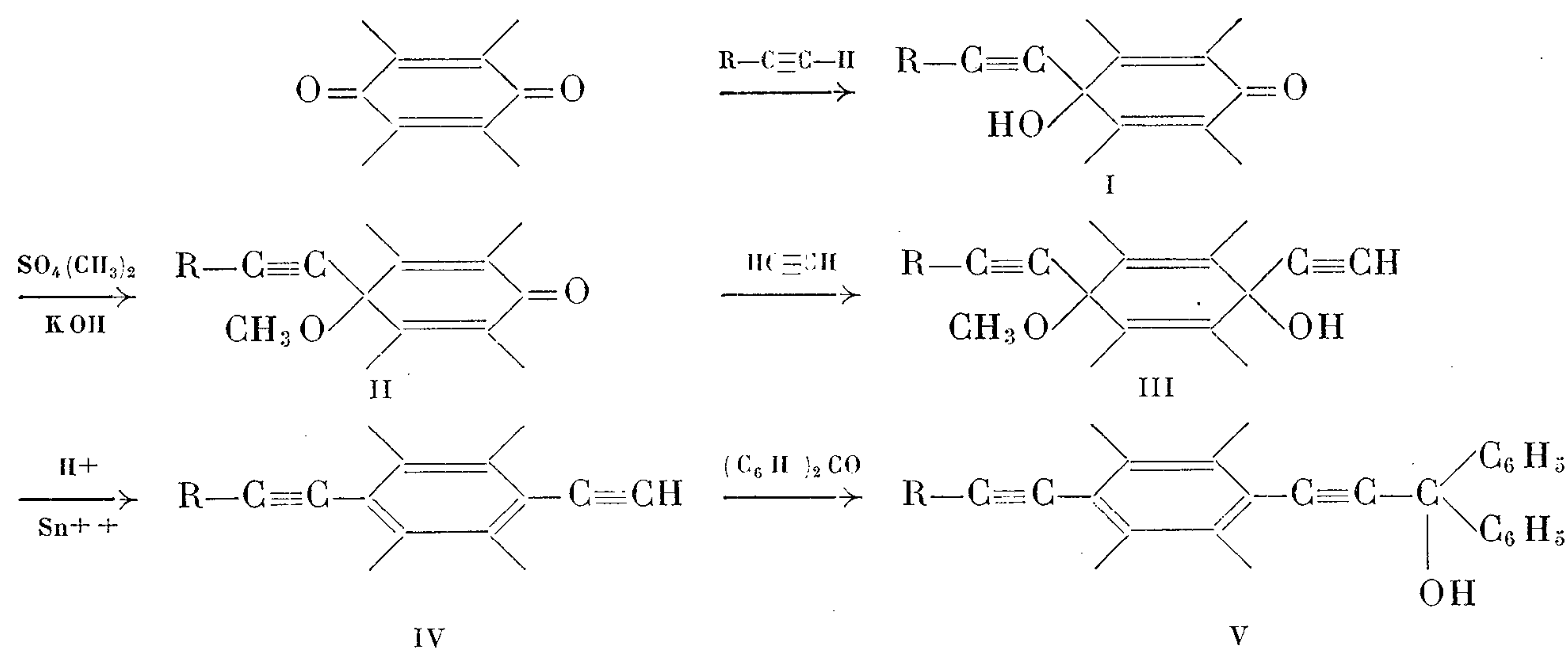
(4) Roux, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (2), 1886, p. 515.
(5) Willgerodt et Schlöner, *Ber. dtsch. Chim. Ges.*, 33, 1900, p. 698.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Monoquinols acétyléniques; préparation de diquinols et d'arènes polyacétyléniques dissymétriques.* Note de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La monocondensation de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques fournit des monoquinols acétyléniques. L'éthynylation des éthers de ces monoquinols donne les éthers des diquinols dissymétriques dont la réduction conduit aux arènes diacétyléniques correspondants. Un représentant d'une nouvelle classe de cumulène est décrit.

Nous avons repris l'étude de la monocondensation de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques vrais, condensation qui a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux (1), (2), (3), en vue de l'obtention des monoquinols I. La chimie de ces derniers composés s'est révélée très féconde et nous a permis, en particulier, par l'intermédiaire des éthers des diquinols III d'atteindre les arènes polyacétyléniques dissymétriques IV.



Les monocondensations de l'anthraquinone avec les composés acétyléniques vrais sont faites en présence d'amidure de sodium dans certains solvants organiques (4) (tétrahydrofuranne, amides disubstitués); l'ammoniac liquide oriente fortement la réaction vers la formation de diquinols. La durée de condensation est de l'ordre de 2 à 3 h à une température pouvant varier de —30 à 0° suivant les cas.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-après.

Les éthéroxydes méthyliques II sont obtenus par réaction des monoquinols I en solution éthérée avec le sulfate de méthyle en présence de potasse pulvérisée; les rendements sont presque quantitatifs.

L'éthynylation de ces éthers II (tétrahydrofuranne, potasse, 30 mn à 1 h, vers 20°) fournit les monoéthers de diquinols III. Le blocage de la fonction alcool des monoquinols I sous forme d'éther II permet d'éviter dans cette réaction la formation d'un mélange de diquinols (deux symétriques et un dissymétrique), conséquence de la très grande réversibilité de leur formation ([6]).

R.	Solvant.	I. T (°C).	T (h).	Rdt (%).	F (°C).	Éthéroxydes monoquinols II.
H—	Diméthylformamide	—30	1/2	89	235	103
$CH_3(CH_2)_4$—	Tétrahydrofuranne	0	4	90	130	76
C_6H_5—	»	0	2	83	201	162 (*)
$(CH_3)_2N-CH_2$—	»	0	3	86	215	–
$(C_6H_5)_2C(OH)$—	»	0	3	82	198	–
$(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2$—	»	0 à 20	2	77	172	–

(*) ([5]) F 161-162°.

Le bromure de phénylmagnésium réagit facilement, lui aussi, avec l'éther du monoquinol acétylénique vrai I (R=H).

La réduction des monoéthers de diquinols III fournit les arènes diacétyléniques IV ([1]), ([3]), ([7]), ([8]). Cette aromatisation est faite par le chlorure stanneux en présence d'acide sulfurique dans le mélange éther-méthanol-eau.

Les arènes diacétyléniques IV, par condensation avec la benzophénone (tétrahydrofuranne, potasse, 5 à 30 mn, vers 20°) fournissent les alcools V. Les composes IV et V sont doués d'une fluorescence variant du violet au bleu.

Les résultats suivants ont été obtenus :

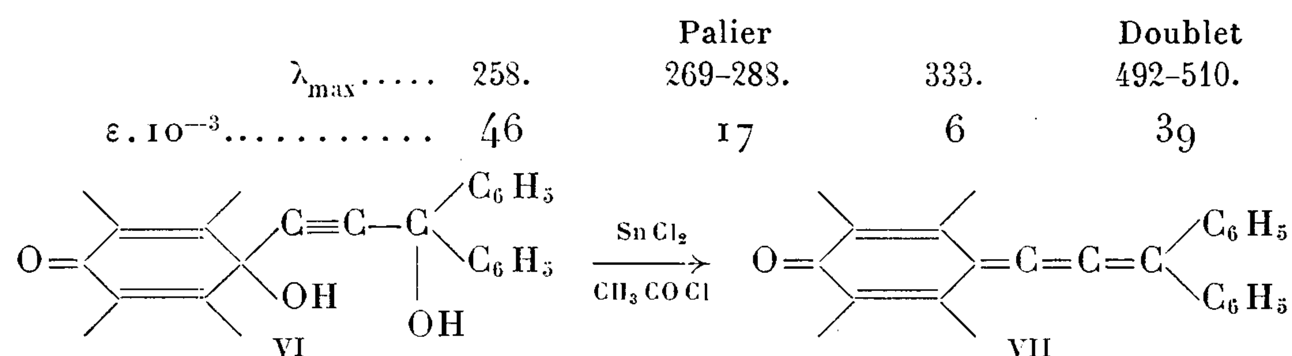
— avec le monoquinol I [$R = CH_3-(CH_2)_4-$] : éther de diquinol III, Rdt 98 %, F 92°C;

— avec le monoquinol I ($R = C_6H_5-$) : éther de diquinol III, Rdt 97 %, F 143 et 164°C (correspondant vraisemblablement aux deux isomères géométriques possibles); arène diacétylénique IV, Rdt 83 %, F 170°C déc; alcool V, Rdt 98 %, F 178°C;

— avec le monoquinol I (R = H) par condensation avec le bromure de phényl magnésium : éther de diquinol III, Rdt 70 %, F 158°C; arène diacétylénique IV, Rdt 90 %, F 107°C; alcool V, Rdt 95 %, F 149°C.

Un représentant des monoquinols précédemment décrits, le glycol VI, peut être réduit par le chlorure stanneux en solution éthérée en présence de chlorure d'acétyle pour fournir le composé VII (produit rouge, Rdt 93 %, F 242° C) :

		Palier		Doublet
λ_{max}	258.	269-283.	333.	492-510.
$\varepsilon.10^{-3}$	46	17	6	39



Ce composé VII serait le premier représentant décrit d'une nouvelle classe de cumulènes, dont le système insaturé est conjugué avec une fonction carbonyle.

(1) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 182.
(2) W. Ried et H. J. Schmidt, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 205.
(3) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.
(4) N. Robert, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 526.
(5) Ch. Dufraisse, et A. Bouteron, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 931.
(6) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1544.
(7) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1894.
(8) W. Ried, H. J. Schmidt et K. Wesselberg, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 270.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de gneiss à grenat et hypersthène (appartenant au « faciès granulite » d'Eskola) dans le massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de MM. **Gérard Guitard** et **Eugène Raguin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif ancien de l'Agly est l'un des massifs de terrains primaires, granites et gneiss, qui surgissent au milieu des terrains secondaires le long des chaînons septentrionaux des Pyrénées, suivant une zone nommée par Ch. Jacob le domaine nord-pyrénéen. Si l'on a remarqué jadis l'abondance du grenat dans les gneiss de ce massif (1), la révision de la carte géologique nous a permis récemment de préciser la constitution de la série ancienne de l'Agly, dont la base est formée de gneiss qui comportent tous les caractères de métamorphisme du faciès « gneiss à hypersthène » de Korjinskii ou du « faciès granulite » d'Eskola.

Dans la partie orientale du massif, structuralement homogène, on peut distinguer du haut en bas de la série métamorphique les unités suivantes, parfaitement concordantes.

A. *L'enveloppe des gneiss* comprend au sommet le Paléozoïque supérieur bien caractérisé par le Caradoc fossilifère (2) et à la base le Paléozoïque inférieur azoïque, où l'on reconnaît, comme dans la zone axiale pyrénéenne voisine, la « série de Jujols » superposée à la « série de Canaveilles », cette dernière d'âge cambrien probable (3). Dans l'enveloppe, le métamorphisme croît progressivement vers le bas où les sédiments de la « série de Canaveilles » sont transformés en micaschistes à biotite, muscovite, *andalousite* et en cipolins. De plus, sur une centaine de mètres au contact des gneiss, les micaschistes ont un faciès de migmatite « lit par lit » et renferment de gros filons de pegmatite. Au voisinage des lits et filons grenus, il se développe en abondance de la *sillimanite* et l'on observe le rempla-

cement pseudomorphique de l'andalousite antérieure par la sillimanite tardive ([2]).

B. *Les gneiss de Belesta* débutent en parfaite concordance sous un niveau calcaro-dolomitique, base de la « série de Canaveilles ». Ce sont des gneiss clairs, massifs, amygdalaires ou œillés dont le litage est généralement bien conservé. On y rencontre principalement les deux associations minérales suivantes : à la partie supérieure, *microcline*, oligoclase, quartz, biotite, *muscovite*; plus bas : *orthose*, oligoclase, quartz, biotite, *grenat*. Le développement du grenat macroscopique est progressif et il devient très abondant à la base de la formation où prédominent des gneiss massifs, très leucocrates. Les gneiss de Belesta renferment des niveaux de leptynite, de gneiss à silicates Ca-Mg associés à des amphibolites et parfois à des cipolins, ainsi que des niveaux de gneiss ou micaschistes à sillimanite, grenat, cordiérite et biotite. Ces derniers seuls proviennent de la transformation d'un matériau pélitique et la sillimanite doit ici être distinguée de la sillimanite tardive liée à un épisode de granitisation ([3]).

C. *Les gneiss de Caramany*, sont seulement connus sur une épaisseur d'environ 500 m et ils sont caractérisés par l'alternance de gneiss leucocrates massifs ou œillés dominants avec des gneiss sombres massifs subordonnés. Les associations minérales les plus courantes sont pour les gneiss leucocrates : *orthose*, oligoclase, quartz, *grenat* (biotite); pour les gneiss sombres : andésine, *orthopyroxène*, quartz (biotite). Grenat et orthopyroxène deviennent des minéraux essentiels de la paragénèse. Certains niveaux sont riches en *ilménite*. Il convient de noter les points suivants : l'orthose ($2V = -60°$ à $-44°$) est souvent riche en « perthite capillaire ». Le plagioclase est remarquable par la finesse et la rareté des macles polysynthétiques et la présence de « gouttes » de quartz. L'orthopyroxène ($ng - np = 0{,}011$; $2V = -52$ à $-68°$) est incolore ou très faiblement polychroïque. C'est un hypersthène pauvre en Fer (bronzite). Le grenat du groupe de l'almandin a un indice $n = 1{,}78$, ce qui suggère un certain remplacement par le constituant pyrope. Enfin la biotite possède une couleur brun rouge-orangé particulière.

Texture et structure. — Les gneiss de Belesta et de Caramany ont une foliation qui coïncide avec la stratification, et une linéation dans le plan de foliation leur confère une anisotropie tridimensionnelle. Les axes des petits plis, décimétriques ou métriques, coïncident d'ordinaire avec la direction de linéation qui est, après étude statistique, 30° E avec plongement de 20° vers le Sud-Sud-Ouest. Le microscope montre la généralité de la « structure microlenticulaire » ou œillée d'origine tectonique. Les gneiss ont subi une déformation plastique régionale para ou postcristalline affectant tous les minéraux sans recristallisation importante. Les premiers minéraux formés sont parfois brisés, notamment le grenat.

Les fissures du grenat sont souvent perpendiculaires à la direction de linéation, ce qui paraît traduire l'étirement des gneiss suivant cette direction. La biotite peut venir colmater ces fissures et a tendance à remplacer le grenat et l'hypersthène. Cependant à côté des roches régionalement déformées, largement dominantes, nous avons signalé (²) l'existence de bancs à grands porphyroblastes d'orthose idiomorphe coexistant avec des orthoses œillés. Le détail montre des intermédiaires, ainsi qu'une tendance moins nette à l'alignement dans la foliation. Ceci suggère que la cristallisation de certains feldspaths se poursuit après l'épisode de déformation. Signalons aussi l'existence d'aspects migmatitiques (¹) qui traduisent une certaine mobilité chimique à petite échelle au sein de ces formations. L'impression de mélange est produite par la brusque apparition de traînées concordantes chargées de porphyroblastes d'orthose au sein de gneiss moins évolués. Parfois, ces zones migmatitiques renferment des enclaves de leptynite ou de gneiss à pyroxène dans la genèse desquelles il convient de souligner le rôle joué par les différences de comportement mécanique de certains bancs lors de la phase plastique.

En conclusion. — Par leurs caractères structuraux et paragénétiques les gneiss de Caramany correspondent au « faciès granulite » d'Eskola, ou « faciès des gneiss à hypersthène » de Korjinskii. Ils peuvent être rapprochés des « granulites » de Saxe, de Laponie et surtout des gneiss à hypersthène et grenat décrits par Hsu (⁴) en Californie.

Malgré leurs particularités, les gneiss de Caramany ne peuvent être considérés comme un ancien bâti précambrien repris dans le cycle hercynien, comme le montrent : 1° la concordance entre toutes les formations décrites; 2° la croissance régulière de l'intensité du métamorphisme du haut en bas de la série avec superposition des trois principaux faciès métamorphiques décrits par Eskola : faciès schiste vert, faciès amphibolite, faciès granulite; 3° l'apparition progressive de l'orthose et surtout du grenat dans les gneiss de Belesta surmontant les gneiss de Caramany; 4° l'absence de « réactivation » notable dans les gneiss de Caramany.

Il est important de souligner que les gneiss à hypersthène et grenat de l'Agly *correspondent à un niveau relativement peu profond* de la série métamorphique du pays, puisque l'épaisseur des gneiss affleurants est de l'ordre de 2 000 m.

Dans les Pyrénées l'abondance du grenat dans les gneiss, et éventuellement l'existence de gneiss à hypersthène et grenat, est une particularité propre au domaine nord-pyrénéen par opposition au domaine de la zone axiale. Les leptynites à orthose et grenat formant la base du massif de Castillon (⁵) sont peut-être analogues aux gneiss de Caramany. Les gneiss à grenat du Saint-Barthélémy décrits par H. J. Zwart (⁶) sous le nom de « vieux paragneiss » sont identiques aux gneiss de Belesta, mais leur

base qui tend à s'effacer dans du granite hétérogène et diffus pourrait correspondre aux gneiss de Caramany.

Le « faciès granulite » d'Eskola, très développé dans les vieilles plateformes précambriennes du globe, mais vraisemblablement rare dans les domaines hercyniens, n'était connu en France que dans les Vosges (7).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) E. RAGUIN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8, 1938, p. 11-35.

(2) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 1955, p. 441-469.

(3) A. AUTRAN et G. GUITARD, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 141.

(4) HSU, *Univ. Calif. Publ. geol. Sc.*, V, 30, n° 4, 1955, p. 223-253.

(5) E. RAGUIN, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 323.

(6) H. J. ZWART, *Leidse Geol. Wed.*, 518, 1953.

(7) J. JUNG, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 41.

GÉOLOGIE. — *A propos de la position stratigraphique du Famélien de Mauritanie : nouvelles observations sur la coupe de Touijigjigt.* Note (*) de MM. **CLAUDE BENSE** et **JACQUES DELPY**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'interprétation de la coupe de Touijigjigt a conduit L. Renaud (1) à voir dans la Série de Ledfotar une unité géologique bien individualisée, d'âge précambien (falémien), discordante sous la base du « Primaire ». Une étude plus détaillée suggère une autre interprétation : la Série de Ledfotar ne serait que l'équivalent plissé des formations « primaires » sub-horizontales rencontrées plus à l'Est.

Dans une Note récente, reprise dans sa thèse, L. Renaud (1) définissait la Série de Ledfotar et établissait ses relations avec le « Primaire » de la falaise du Tagant à la suite de l'étude de la région de Touijigjigt. Il en déduisait l'individualité de la Série de Ledfotar, groupe de formations falémiennes discordantes sous le Primaire.

Nous avons depuis repris cette étude en détail, et nous l'avons étayée de coupes dans les régions voisines, ainsi que d'examens approfondis des photographies aériennes : ceci nous conduit à proposer une autre interprétation.

Nous ne donnons dans cette Note que l'étude détaillée de la partie centrale de la coupe établie par L. Renaud. Cependant, nous utilisons les résultats d'observations dans les régions voisines.

Coupe de Touijigjigt (12° 30′ W Greenwich, 17° 30′ N) (*fig.* 1). — La formation de dolomies, dont les pendages sont très visibles, montre une tectonique très tourmentée à l'échelle de l'affleurement. On y voit des structures fermées et des plis marqués orientés Nord-Sud, où, en quelques dizaines de mètres les pendages de sub-horizontaux deviennent subverticaux. Dans les grès fins feldspathiques à patine chamois, interstratifiés

avec des schistes, on observe bien la direction méridienne des structures, mais on ne voit pas les pendages, masqués par la schistosité. Il en est de même dans les grès violets. Seuls les bancs de grès-quartzite blanc grossier montrent directions et pendages. Les grès supérieurs de la falaise ou de la colline de Touijigjigt n'ont pu, à cause de leur rigidité, offrir d'aussi beaux plissotements que les formations plus souples; cependant, on y distingue des structures longitudinales de deuxième ordre, au sens de P. Fourmarier.

Les plissements se poursuivent vers l'Est : Douingui est un synclinal dans les grès supérieurs, suivi par un anticlinal dans les mêmes formations, avec des pendages dépassant 40°.

Interprétation. — *Série stratigraphique.* — On peut comparer la série stratigraphique de la région de Touijigjigt aux séries établies pour les formations sub-horizontales rencontrées plus à l'Est, au Tagant et dans la région de Kiffa. De haut en bas :

Touijigjigt.	*Kiffa* [C. Bense (2)].	*Tagant* [J. Delpy (3)].
VIII. Grès quartzite blanc	9. Grès et quartzites de l'Assaba	6. Grès quartzite blanc
VII. Grès mauve à litage oblique (150 m)	8. Grès mauve à stratifications entrecroisées (100 m)	5. Grès variés (dont des grès mauves à litage oblique (150 m)
VI. Grès et pélites (100 m)	7. Pélites et grès fins (70 m)	4. Grès et pélites (100 m)
V. Dolomies à 90 % de dolomite (10 m)	6. Dolomies du Niveau Supérieur à 90 % de dolomite (15 m)	3. Dolomies (5 m)
IV. Grès quartzite violet (1 m)	»	»
III. Grès quartzite blanc grossier (1 m)	»	»
II. Grès fin et schistes (100 m)	5. Grès feldspathiques à patine chamois (100 m ?)	2. Grès fins et schistes (plus de 30 m)
I. Phtanites et jaspes	4. Schistes et jaspes	1. Phtanites et jaspes

Ce tableau appelle quelques remarques :

1° Les corrélations des formations VI, VII et VIII sont établies par continuité d'affleurement;

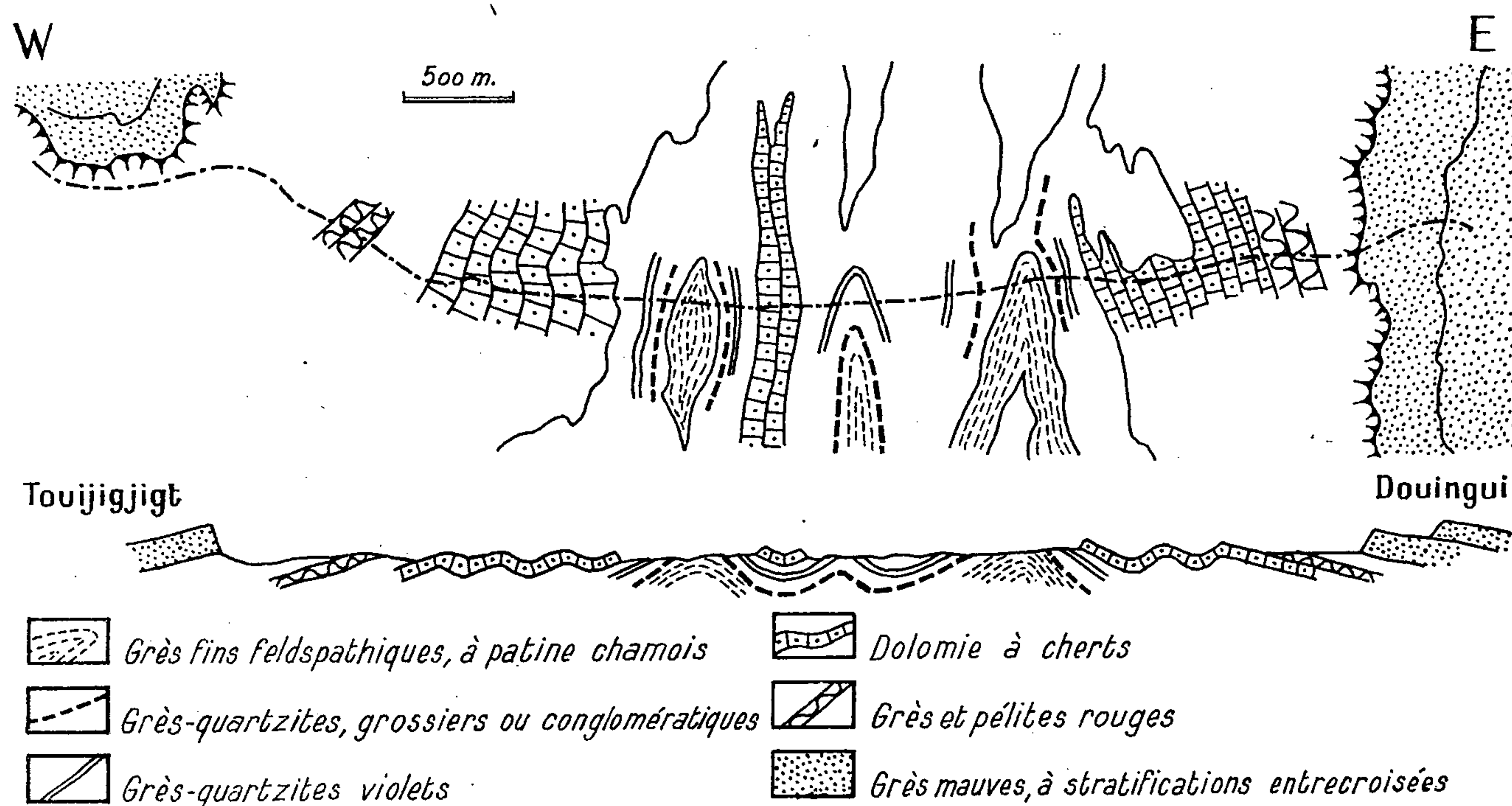
2° Celles des formations I, II et III, par leurs ressemblances pétrographiques et aussi par l'analogie de la succession de faciès dans les trois régions envisagées;

3° La formation I n'a pas été dégagée par l'érosion dans la coupe de Touijigjigt; on la voit affleurer à quelques kilomètres à l'Ouest, au centre d'un anticlinal de la formation II;

4° Les formations III et IV sont uniquement des faciès particuliers développés dans les grès sous-jacents aux dolomies, de Touijigjigt;

5° Le conglomérat de Touijigjigt, décrit par L. Renaud, n'est lui-même qu'un faciès latéral, sans valeur générale, du grès-quartzite blanc grossier (formation III), comme le montre une coupe à l'Ouest de Touijigjigt.

Tectonique. — La coupe de Touijigjigt ne montre aucune discordance et, de plus, l'examen approfondi des photographies aériennes indique une concordance.



L'étude du style tectonique, tant sur le terrain que sur les photographies aériennes montre :

1° L'identité des plissements affectant les dolomies et les formations sous-jacentes, dont les axes structuraux se poursuivent sans changement à travers les différentes couches;

2° L'identité du style de plissement de la région de Touijigjigt avec celui du Primaire de l'Ouest du Tagant ([4]) : plissements principaux de direction Nord-Sud, étroits et parallèles, plis transversaux déterminant des structures fermées, plissotements longitudinaux permis par la plasticité du matériau;

3° Enfin, les structures de la Série de Ledfotar se poursuivent en de nombreux endroits dans les horizons supérieurs primaires de la falaise (Gothlando-Dévonien compris) et l'on peut donc avancer que la tectonique lui ayant donné sa physionomie est post-dévonienne.

Conclusions. — 1° La Série de Ledfotar correspond, formations pour formations, à la base des séries du « Primaire horizontal ».

2° Il n'y a pas de discordance dans la coupe de Touijigjigt, ni dans aucune de celles que nous avons vues.

3° La tectonique particulière de cette série est post-dévonienne.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'y a aucune raison pour faire de la Série de Ledfotar une unité antérieure au Paléozoïque et individualisée par rapport à lui. Elle ne peut être considérée que comme un groupement local et arbitraire de certaines formations du « Primaire ».

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) L. Renaud, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1638 et *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1958.
(2) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958 (sous presse).
(3) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958 (sous presse).
(4) J. Delpy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1756.

(*Service de Géologie et Prospection minière, Dakar, A. O. F.*)

GÉOLOGIE. — *Le Sidérolithique du Lembron, au Sud d'Issoire (Puy-de-Dôme).* Note de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Parmi les formations, rapportées au Sannoisien, par M. Boule, sur la feuille de Brioude au 80 000e, sont comprises, dans la vallée de la Couze, aux environs de Madriat et d'Augnat, au contact du Cristallophyllien, des roches rouges sidérolithiques, confondues par d'autres auteurs avec des latérites ou des bauxites.

Aux environs d'Ardes-sur-Couze, les roches rouges du Lembron, étudiées par A. Lacroix en 1910, avaient assimilé à des latérites d'après des analyses exécutées par Augé. J. de Lapparent, reprenant plus tard ce problème, les rapprocha des bauxites en raison de leur faible teneur en fer et de l'absence d'alumine hydratée libre. Il a décrit le comportement du gneiss initial par rapport aux faciès d'altération gréso-arkosiques qui en dépendent, mais n'a pas précisé la répartition de ces faciès.

Reprenant le problème du Sidérolithique, en particulier en Auvergne, j'y ai retrouvé des faciès analogues à ceux que j'avais étudiés au Nord, à l'occasion de plusieurs campagnes dans le Bourbonnais, lorsque j'y ai examiné les rapports de l'arkose de Cosne avec le socle. Les phénomènes physicochimiques, résultant de la sidérolithisation y sont comparables. J'ai relevé une coupe à Augnat (Puy-de-Dôme), qui avait déjà fait l'objet d'observations de A. Vatan (1). Le socle apparaît dans la vallée de la Couze d'Ardes, à Barèges, où dominent les anatexites schisteuses à grenats, avec des lits micacés, des granites d'anatexie et des embréchites. Cette anatexite à grenats offre une structure lépidoblastique à plis simmigmatiques avec des quartz engrenés, du microcline sodique, des plagioclases séricitisés, biotite, apatite, grenat et cordiérite, puis sillimanite en aiguilles. Les granites à grains fins de Barèges et les granites à deux micas de Saint-Gervazy recoupent les anatexites d'Augnat-Barèges.

En allant de l'usine de Barèges au village d'Augnat, on observe la succession ci-dessous (1 à 6) :

1. *Altération de l'anatexite schisteuse à grenats.* — A partir du socle, le passage se fait par une variation de la couleur de la roche dont la structure a été modifiée par des infiltrations et par un début de fracturation des quartz, dus à des phénomènes éluviaux. Les fissures des quartz sont remplies d'éléments colloïdaux et de solutions de fer bivalent. Ces quartz sont quelquefois étroitement enchevêtrés ou constituent des plages grenues auxquelles sont associées des biotites non automorphes. Les feldspaths sont variés : orthose avec filonnets d'albite, albite, passage à des plages d'albite de contour flou, remplaçant les orthoses; sur les cristaux d'albite-oligoclase, avec 15 à 25 % d'anorthite, la plupart sécicitisés se développent des plages microcalcitiques. Les biotites sont tordues et, sur leurs bords, émiettées en un fin agrégat de nature phylliteuse. La structure grano-lépidoblastique initiale est conservée avec des associations fréquentes de biotites, chlorites, feldspaths et quartz, oxydes de fer cristallisés à partir de solutions colloïdales de fer, opale hyaline, houppes de tourmaline et oxydes de titane. Certaines biotites polarisent dans les teintes vertes avec des clivages très bien conservés, d'autres sont dépigmentées, avec des teintes de polarisation plus pâles, montrant sur leur bord une libération notable de silice amorphe, du type opale globulaire hyaline, ou une variété plus différenciée présentant une extinction moirée en lumière convergente. La séricite ne fait pas défaut, mais constitue une petite partie du ciment, qui se différencie en quartzine et en lutécite; ces accidents siliceux étant moins importants à la base que dans la partie supérieure.

2. *Anatexites et embréchites à structure encore reconnaissable.* — La roche prend un aspect schisteux avec des lits verdâtres et rougeâtres; elle est parcourue par des filonnets d'oxyde de fer et les minéraux sont en voie de disparition; les biotites sont transformées en chlorites vertes, l'hématite se substitue partiellement aux cristaux pour former des bandes rouges parallèles aux bandes vertes. Certains corpuscules d'hématite atteignent 0,001 mm. à 0,005 mm. Les quartz sont craquelés et même éclatés; certains développent de la microcalcédonite sur leur pourtour; ils sont remplis par des solutions ferrugineuses ou par de la silice colloïdale en voie de cristallisation en quartz fibreux. L'importance de la silice libre s'accentue à mesure qu'on s'approche de la surface du paléosol. L'oligoclase et l'albite sont réduits à l'état de squelette, où quelques clivages et macles subsistent, souvent masqués par de la séricite. Les minéraux lourds sont intacts avec réactions optiques normales : zircons, tourmalines, sphènes, grenats. Le ciment peu développé est composé de grains de limonite, de phyllites avec épidotes, de kaolinite issue des orthoses altérées de la roche initiale du socle.

3. *Arkose gris rose, gneissique à biotites, opalifère et feldspathique.* — La structure initiale s'efface; le ciment contient de l'opale, des phyllites, des

séricites, des kaolinites vermiculées. Les quartz sont déchiquetés avec des angles vifs. Le zircon, l'apatite, le tourmaline sont encore intacts et associés à un autre cristal. Les caries sur les quartz sont nombreuses; le mouvement silice-fer s'est davantage fait sentir à ce niveau, avec néogénèses cristallines : quartz authigènes, opale globulaire dans les quartz perforés ou corrodés, microcalcédonite. Les biotites sont soit fraîches, soit présentant quelques vermicules de 1 ou 2 mm de long et de 0,5 mm d'épaisseur.

4. *Roches verdâtres et rougeâtres où l'on ne reconnaît plus l'arrangement cristallin primitif.* — Les quartz sont fragmentés en poussières; leurs dimensions sont de l'ordre de 0,01 à 0,09 mm pour les plus fins. Les restes micacés s'agglomèrent en paquets; le fond de la roche est amorphe et les minéraux chloriteux y sont abondants.

5. *Grès rouge à ciment d'opale et à kaolinites vermiculées (faciès des vermicules).* — A ce niveau apparaît un mélange de minéraux argileux en milieu acide; les micas détritiques s'altèrent en kaolin et leurs feuillets résiduels y forment des germes nourris postérieurement. Le ciment est encombré de phyllites enchevêtrées, chargées de minéraux titanifères issus des micas des anatexites, puis traversées par des filonnets de microcalcédonite. Elles sont membraneuses, rougeâtres, riches en eau et en soude, identiques à la leverriérite des tonsteins du Houiller. J'ai d'ailleurs remarqué ces mêmes phénomènes dans les sédiments rouges de Vallon-en-Sully dans la Vallée du Cher [2]. Le ciment renferme des corpuscules d'hématite, de la goethite cristallisée, de l'amphibole altérée en serpentine, de la topaze, des quartz éluviaux parsèment la roche. D'autres phyllites sont en bandes ou en palmes imprégnées de stilpnosidérite. Les quartz éclatés sont recimentés par l'oxyde de fer. Quelques concrétions silicatées sans nucléus apparaissent dans le ciment.

6. *Grès rouge à structure oolithique et à ciment de goethite, d'hématite et de kaolinite, et filonnets de calcédoine.* — Le concrétionnement se fait le plus souvent autour de noyaux de quartz détritiques de 0,001 à 1 mm. Les fibres de goethite s'arrangent parallèlement au bord du minéral quartzeux. Beaucoup de nuclei sont noyés dans une zone plus claire qui ne réagit pas en lumière polarisée; on observe le passage de la matière ferrugineuse jaune colloïdale, à la matière rouge cristallisée qui s'isole en concrétions. Il y a peu de minéraux lourds dans ce banc rouge : quelques tourmalines dominant nettement dans tous les faciès sidérolithique, des zircons fracturés et des grenats à peine reconnaissables. Les dépôts de calcédoine et d'opale sont abondants et celle-ci évolue progressivement en quartz. Des nodules rouges résultent d'une cristallisation partielle de la goethite.

Conclusion. — Ce gisement montre la superposition des faciès chimiques et détritiques. La Sédimentation à kaolinite correspond à une importante activité géochimique sous l'action de solutions riches en Si, Mg et Ca dans un milieu lacustre; ici la décomposition s'est faite sur place sans apport appréciable par

simple altération pédogénétique. La partie inférieure du paléosol est plus riche en éléments issus directement de la roche mère. Vers le sommet, il semble que l'abondance des produits argileux kaoliniques indique une reprise de l'érosion du socle légèrement soulevé à l'Éocène, ainsi que l'existence d'un lessivage différentiel du continent en période biostasique; celui-ci a été soumis à une pédogénèse tropicale. Le fer passe à l'état ferrique et s'associe à la kaolinite, qui est, soit issue d'un remaniement du socle, soit répandue par héritage selon la conception de G. Millot ([3]).

([1]) *La sédimentation continentale tertiaire dans le bassin de Paris méridional*, 1947.
([2]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1444.
([3]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2536.

(Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des lœss anciens dans la basse vallée de la Durance.* Note de M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Si, jusqu'à présent, l'existence de lœss d'âge würmien était bien établie dans le Sud-Est de la France, il n'en était pas de même pour celle de lœss plus anciens ([1]). La découverte, dans les tranchées du canal de l'usine de l'Électricité de France de Jouques (Bouches-du-Rhône), de masses importantes de limons éoliens d'âge rissien, nous a permis de faire une étude détaillée de ces formations. La puissance totale des lœss rissiens atteint dans certains gisements 15 à 18 m. Ils sont datés par leur position stratigraphique, sur la terrasse fluviatile de Cadarache et sous le sol rouge du Riss-Würm et les lœss würmiens. La faune malacologique y est abondante; son étude est assumée, à Lyon, par M. G. Mazenot.

Répartition des gisements. — Sur 7 km, le long de la rive gauche de la Durance, entre Cadarache et le Pont de Mirabeau, le canal de Jouques a révélé la présence de lœss anciens. On voit notamment ces sédiments :

1° plaqués contre le rebord de la terrasse fluviatile de Cadarache, à 3 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance (Bouches-du-Rhône), ou dans les sillons de ravinement de celle-ci. Il s'agit surtout ici des plus récents parmi les lœss anciens (Riss supérieur). Ils sont recouverts par le sol rouge du Riss-Würm, et par des limons et lœss würmiens;

2° dans la région de Saint-Paul, ils reposent sur le substratum (calcaires du Crétacé inférieur) par l'intermédiaire d'un cailloutis de base assez épais (1 à 3 m) et sont recouverts par des tourbes et des tufs à plantes du dernier interglaciaire;

3° enfin à 2 km en aval de Saint-Paul on voit une très belle coupe de près de 1 km de longueur dans les lœss anciens, où tous les termes actuel-

lement connus de leur stratigraphie sont représentés. Là encore ils sont recouverts par le sol du Riss-Würm et par les lœss et éboulis würmiens.

STRATIGRAPHIE. — Les lœss rissiens de la basse vallée de la Durance comprennent deux grands ensembles séparés par un sol d'altération, chacun d'entre eux pouvant être subdivisé. Nous avons, depuis le bas vers le haut :

1° *Ensemble rissien inférieur.* — Entre Saint-Paul et le Pont de Mirabeau, il repose directement sur les calcaires du Jurassique fortement redressés et arasés, par l'érosion fluviatile, à une dizaine de mètres au-dessus du lit actuel de la Durance, en une plate-forme horizontale. On y voit, de bas en haut :

— une couche peu épaisse (1 m) de galets fluviatiles duranciens et de sable;
— un limon jaune panaché de taches couleur rouille, puissant de 1 à 2 m;
— 1 à 1,50 m de limon varvé, argileux;
— 2 à 4 m de lœss jaune, un peu sableux, à poupées calcaires et traces de racines fossiles
— 1 à 1,20 m de lœss rubéfié, rouge, ayant à sa base une croûte calcaire de 0,10 m. Ce lœss rubéfié constitue un sol d'altération, en place sur le lœss.

2° *Ensemble rissien supérieur.* — Il débute par un important cailloutis de base, puissant de 1,50 à 2 m, composé de cailloux calcaires anguleux mêlés à du sable éolien d'origine durancienne ou à du lœss remanié. Ce cailloutis ravine l'ensemble inférieur dans lequel il pénètre souvent en poches présentant l'aspect de cryoturbations. Les lœss supérieurs ont la composition suivante :

— à la base se trouve un lœss jaune peu épais (1 m), dont le sommet est légèrement rubéfié;
— lœss verdâtre sableux contenant d'assez volumineuses poupées calcaires éparses dans sa masse; épaisseur assez grande : 4 à 6 m;
— 1 m à 2 m d'un lœss sableux gris, à poupées calcaires, contenant parfois des traces d'un paléosol gris. Localement, il est fortement cimenté dans sa masse par du calcaire : il se présente alors sous forme d'un lœss durci entrecoupé de passées meubles;
— croûte calcaire épaisse de 0,10 m quelquefois colorée en noir (manganèse), souvent remplacée par une zone de limon rubéfié épaisse de 0,10 à 0,15 m;
— 2 à 3 m de lœss gris verdâtre, sableux, à grosses poupées calcaires;
— 1 à 4 m de lœss vert panaché de gris et de jaune-rouille. Ce lœss panaché est partout représenté entre Cadarache et le Pont de Mirabeau. A 3 km en amont de Saint-Paul il contient une couche de limon argileux vert contenant une abondante faunule malacologique d'eaux douces. Sur les versants à pente forte, le limon panaché est raviné par d'importantes colluvions de lœss mêlées à des éboulis anguleux nettement d'origine cryoclastique;
— enfin, au sommet de la série des lœss anciens, une croûte calcaire (0,10 à 0,20 m), puis un lœss rubéfié, passent au sol interglaciaire du Riss-Würm partout bien développé.

Cette subdivision des lœss anciens en deux ensembles distincts est d'un grand intérêt. Bien soulignée par la présence d'un beau sol d'altération, cette stratigraphie est la marque de variations climatiques dépassant

certainement celles du climat local. On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par F. Bordes dans les lœss anciens du bassin parisien (²), où deux lœss rissiens sont visibles, séparés par un lehm. Mais dans le bassin parisien il semble que quelquefois il y ait trois lœss rissiens. Il se pourrait que dans les coupes actuellement connues en basse Durance il manque le lœss d'une première phase rissienne, antérieure à ce que j'appelle ici « Rissien inférieur » qui deviendrait alors du Rissien moyen. L'absence, à la base de cet ensemble, de sol d'altération pouvant se rapporter à l'interglaciaire du Mindel-Riss permet de le supposer.

(¹) E. Bonifay, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 111-112.
(²) F. Bordes, *Archives de l'Institut de Paléontologie Humaine*, Mémoire 26, Paris, 1954, 472 pages.

(*Institut de Paléontologie Humaine, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Les formes d'accumulation éolienne liées à des zones inondables en Tunisie septentrionale.* Note de M. **André Jauzein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude de dunes limoneuses qui bordent les sebkhas et les lagunes littorales étend à la Tunisie l'observation de ces phénomènes. Les exemples tunisiens prouvent qne l'origine de ces formations particulières est très variée : toute zone inondable à sédimentation argileuse et à salure suffisante peut servir de cadre à leur formation. Des niveaux aberrants sont ainsi expliqués et datés.

Depuis 1954 notre attention fut attirée par des formations limoneuses d'aspect dunaire, localisées sur le bord au vent de plaines inondables, sebkhas ou lagunes littorales. Nos premières observations furent faites sur les rives de l'oued Chafrou, entre son confluent avec la Medjerda et le djebel Djérifet, mais ce sont là des formes stabilisées, la surface inondable ayant été récemment drainée par le Chafrou. Trois exemples permettront de caractériser les divers aspects du phénomène.

La sebkhet el Kourzia (feuille de Bou Arada, coin Nord-Est), forme le fond d'une cuvette endoréique de superficie voisine de 15 km² pour une cote de 278 m. Sa surface est pratiquement horizontale; la partie la plus basse est décalée vers l'Est avec un creux inférieur à 1 m. En été elle est recouverte de sels, l'assèchement se produisant vers le début de juin. La tranche d'eau dépasse rarement 50 cm; elle est extrêmement salée puisqu'après une période pluvieuse (février 1954), le résidu sec s'élevait à 77,832 g/l dont 43 g de chlorure et 24 g de sodium, proportions contrastant avec la nature assez fortement sulfatée des nappes locales. Cette dépression est bordée vers le Sud-Est et sur 6 km, par des collines aux

formes douces atteignant 33 m : il y a coalescence de crêtes élémentaires allongées suivant la direction N 35° W-S 35° E, qui coïncide avec la résultante dynamique des vents actuels et qui est parallèle à l'axe d'une parabole qui forme l'enveloppe extérieure des collines. La ligne de crête est presque horizontale et se rattache au niveau de base par deux convexités marquées. Le profil en travers montre une pente convexe et assez forte sur la sebkha, concave et très douce sur le bord extérieur qui se raccorde insensiblement à la plaine de Pont du Fahs.

Cette dune argileuse transversale en croissant, à concavité tournée contre les vents dominants, répond exactement au schéma d'une « lunette ».

L'étude structurale dénie la possibilité d'une subsidence : la *dépression résulte d'un surcreusement par déflation, le dépôt limoneux constituant la forme d'accumulation complémentaire de l'érosion éolienne.*

Les segments découpés sur des axes parallèles aux vents dominants par la sebkha et par la dune sont sensiblement égaux : la surface projetée de la lunette est donc voisine de celle de la sebkha, ce qui n'est qu'un cas particulier, car le rapport de ces segments dépend de la nature et de la taille du matériel. C. G. Stephens et R. L. Crocker (1) signalent en Australie des lunettes dont le matériel grossier donne un croissant très mince, alors que d'autres à éléments fins et sableux tracent des langues laciniées sur de longues distances.

La structure est grumeleuse avec 26 % de CO_3Ca. Un horizon gypseux s'individualise vers le bas : il explique l'enrichissement des eaux en chlorures et leur appauvrissement en sulfates (2).

La « lunette » provient du classement sur la rive encombrée de végétation d'un matériel hétéroclite d'agrégats; la moindre trace d'humidité favorise la coalescence des éléments et bloque le matériel.

En 1839, T. L. Mitchell (3) reconnaissait déjà l'origine éolienne de formations australiennes analogues. E. S. Hills (4) les baptisa « lunettes » et proposa une théorie fondée sur la capture des poussières atmosphériques par les embruns. La diversité de constitution conduisit Stephens et Crocker (1) à revenir à la théorie ébauchée par W. J. Harris (5) en 1939 : les lunettes sont formées d'un matériel arraché par le vent aux dépressions elles-mêmes, ce qui n'implique pas nécessairement un surcreusement, car on peut concevoir une sédimentation à partir des versants.

En 1949, G. G. Huffmann et W. A. Price (6) montrent l'importance des sels dans la genèse des granules et en 1953-1954, Boulaine (2) décrit les premières lunettes découvertes en Afrique du Nord par les géologues de la Société Nationale de Recherches et Études Pétrolières d'Algérie. La remontée du plan d'eau transforme un sol normal en sol salé (solontchak). La déflation s'installe : une dépression se creuse pendant qu'un « bourrelet » se construit.

Cette hypothèse élégante explique certains cas, mais d'autres auteurs et nous-même avons observé que toutes les dépressions inondables, aussi bien bassins endoréiques que lagunes littorales présentant des alternances de sécheresse et d'humidité et suffisamment salées pour que le débitage micropolyédrique s'installe, sont susceptibles de fournir des accumulations limoneuses.

La sebkha Tegdimane au Sud-Ouest de Kélibia est particulièrement schématique ([7]). C'est une lagune qui s'assèche en été et s'ennoie en automne par remontée de la nappe, alimentation à partir des versants et incursions marines. La sécheresse détermine une fragmentation en polygones et les sels engendrent des squames plus fins éolisables. Les granules transportés atteignent de 1 à 2 mm, ce qui est énorme, mais les vents sont ici exceptionnellement forts et P. Bureau a vu des valves de *Cardium* se déplacer par bonds de plusieurs centimètres sous l'action de vents de 80 à 90 km/h. Un bourrelet de 1 à 2 m s'ébauche le long du cordon littoral, à la formation duquel il participe : *ce cordon résulte de l'imbrication de lentilles sableuses correspondant aux apports marins et de lentilles argileuses d'origine éolienne.*

Les collines de Protville constituent un exemple historique imposant, mais stabilisé : sur la platitude du delta de la Medjerda un complexe de collines apparaissent comme posées : elles sont formées de crêtes élémentaires séparées par des couloirs parallèles à la direction locale de la résultante dynamique des vents, soit W 30° N-E 30° S. *L'origine éolienne seule peut être responsable de cette dissection orientée dans un matériel parfaitement homogène.* L'étude pétrographique permet d'affirmer que ce matériel lui-même résulte d'un transport éolien.

Une lagune intermittente occupait l'emplacement de l'actuelle Garaet el Mabtouha et fournissait en période sèche le matériel de la lunette. L'étude du delta (J. Pimienta, *Thèse*) permet de dater cette période du dernier cycle utiquien. La Medjerda venait directement de Tebourba et se jetait au Nord de l'Ariana; un changement de lit la fit obliquer vers le Nord et elle coupa la lunette entre la colline de la Mabtouha et le Koudiat Touba, combla rapidement la lagune d'Utique et poussa ses méandres jusqu'à Porto-Farina. M. Solignac fit de ces collines un témoin de Milazzien, et J. Pimienta des sédiments marins récents soulevés.

Le seul argument était la présence de fragments de *Cardium*, mais nous avons constaté qu'ils sont de plus en plus petits vers le haut et qu'ils sont associés à des coquilles plus ou moins complètes d'*Helix*. Comment celles-ci, plus minces, auraient-elles résisté à l'action d'agents qui ont brisé les tests bien plus épais des *Cardium* ? Les autres caractères, absence totale de microfaune, texture granuleuse malgré une granulométrie fine (65 % d'éléments inférieurs à 0,02 mm), 33 % de CO_3Ca, absence de strati-

fication et structure en prismes verticaux, s'accordent parfaitement avec une origine éolienne du matériel.

Ainsi, en dehors de l'aspect purement descriptif et théorique de la question, cette étude montre comment la morphologie peut servir la géologie en donnant une explication rationnelle et valable de formes apparemment aberrantes, qu'un examen hâtif attribuerait volontiers à des causes tectoniques.

(1) C. G. Stephens et R. L. Crocker, *Trans. Roy. Soc. Southern Australia*, 70, n° 2, 1946, p. 302-312.
(2) J. Boulaine, *Rev. Géomorph. Dyn.*, 5e année, n° 3, 1954, p. 102-103.
(3) T. L. Mitchell, *Three expeditions into the Interior of Eastern Australia*, 1839.
(4) E. S. Hills, *The Australian Geographer*, 3, n° 7, 1940, p. 15-21.
(5) W. J. Harris, *Proc. Roy. Soc. Victoria*, 51, 1939, p. 45-60.
(6) G. G. Huffman et W. A. Price, *J. Sed. Pet.*, 19, n° 3, 1949, p. 118-127.
(7) P. Bureau et P. Roederer, *Bull. Soc. Sc. Nat. Tunisie*, 1958.

(*Institut des Hautes Études de Tunis.*)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles découvertes de Vertébrés dans les séries continentales au Nord d'Edjeleh (Sahara central).* Note de MM. **Albert F. de Lapparent**, **Paul Claracq** et **Francis Nougarède**, transmise par M. Gaston Delépine.

Découverte, au sommet de la falaise de Zarzaïtine, de dents d'un Dinosaurien théropode (Tératosauridé) avec des Stégocéphales : une telle association assigne au gisement un âge triasique supérieur (ou rhétien). Découverte, dans la série de Taouratine, de grands os du Dinosaurien *Brachiosaurus* : ce genre de Sauropode n'est connu que du Jurassique supérieur.

La faune de Vertébrés récoltée en de nombreux points dans le « Continental intercalaire » du Sahara central est attribuée au Crétacé inférieur et moyen (1). Mais dans la région des plateaux désertiques qui s'étendent entre Ohanet et Bourarhet et au Nord d'Edjeleh, on connaît des couches continentales stratigraphiquement inférieures; en l'absence de fossiles, on y avait distingué, uniquement d'après les faciès (2), une « série de Taouratine » surmontant une « série de Zarzaïtine ».

Il est maintenant démontré que la partie inférieure de la série de Zarzaïtine appartient au Trias, d'après l'importante découverte qu'on a faite, aux Gour Laoud, de Stégocéphales du groupe des Capitosauridés (3). Mais aucun Vertébré n'avait été rencontré jusqu'ici dans la partie moyenne et supérieure de la série de Zarzaïtine, non plus que dans la série de Taouratine. Nous faisons connaître aujourd'hui des trouvailles récentes, dont on verra tout de suite l'intérêt.

1. Au sommet de la falaise argilo-gréseuse de Zarzaïtine, à 2 km au

Nord de la base C. R. E. P. S. de Maison Rouge, P. Claracq et M. Gillmann ont récolté en avril, puis en octobre 1958, diverses pièces osseuses en un même gisement. Nous y avons reconnu, d'une part des dents, des mâchoires et des os de Stégocéphales rappelant à première vue ceux des Gour Laoud; d'autre part deux dents cultriformes de Dinosaurien carnivore. La plus grande, longue de 43 mm et large de 16 à la base, avec les deux arêtes crénelées, est typiquement une dent de Carnosaurien; la plus petite a les mêmes caractères, et mesure 22 mm de long pour 9 de large à la base. Elles sont fort semblables aux dents de *Megalosaurus* du Jurassique.

Mais on connaît au Trias supérieur, et parfois au Lias, des Carnosauriens ayant le même type de dents. Nos exemplaires se rapporteraient aussi bien à *Teratosaurus* ou à *Pachysaurus*, qui ne sont pas très rares dans le Keuper du Wurtemberg ([4]), qu'à *Gressylosaurus* du Keuper et du Rhétien de Suisse et d'Allemagne du Sud (détermination due à Fr. von Huene, de l'Université de Tübingen). On notera que des formes très voisines, sinon identiques, sont connues sous le nom de *Orinosaurus* dans le Trias le plus élevé de l'Afrique du Sud.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les Stégocéphales ne dépassent point le Trias, exception faite pour un genre assez particulier qui existe dans le Rhétien. D'autre part, les Tératosauridés sont connus uniquement dans le Trias supérieur et le Rhétien; ils n'ont jamais été signalés plus bas que le Keuper. L'association dans le même gisement de Stégocéphales capitosauridés et de Dinosauriens tératosauridés conduirait donc à rapporter au Trias supérieur (ou au Rhétien) les grès du sommet de la falaise de Zarzaïtine, qui se trouvent à 100 m environ plus haut stratigraphiquement que le niveau des Gour Laoud.

D'autre part, la découverte de Tératosauridés au Sahara central constitue un premier jalon, d'une grande importance, entre les faunes de Dinosauriens du Trias d'Allemagne et celles du Karroo en Afrique du Sud. Entre deux régions si éloignées, ce relai, situé au cœur du Sahara, sera sans doute un indice précieux pour l'étude des raccords entre les grès de type Karroo du Congo belge, les séries gréseuses de l'Oubangui et le Continental intercalaire saharien.

2. A une dizaine de kilomètres à l'Est du puits de pétrole dit ZR. 2, dans un niveau appartenant à la série de Taouratine, F. Nougarède et P. Claracq ont d'abord trouvé, gisant sur le reg, un très grand sacrum de Sauropode, qui fut extrait ensuite par A. F. de Lapparent et G. Busson. La longueur totale des quatre vertèbres sacrées, soudées entre elles, atteint 130 cm et les apophyses transverses donnent à la pièce une largeur de 80 cm. Par sa taille, dépassant largement celle de cette pièce chez les autres Sauropodes, ce sacrum suggère le genre *Brachiosaurus*, le plus grand des Dinosauriens.

Quelques centaines de mètres plus loin, on a découvert des portions notables du membre antérieur gauche, qui furent extraites par les soins de M. Gillmann. Les meilleures pièces sont le troisième métacarpien, long de 43 cm et large de 16 à son extrémité distale, et la première phalange du même doigt, mesurant 11,5 cm de long et 16,5 de large pour sa partie proximale. On a trouvé en connexion de notables portions des quatre autres métacarpiens de la même patte, présentant les mêmes caractères de longueur et de largeur exceptionnelles, ainsi que les extrémités distales, de grande taille, du cubitus et du radius.

L'allongement et la largeur des métacarpiens et de la phalange indiquent un animal au train antérieur très élevé, disposition qui n'est réalisée que chez les Brachiosauridés, et, à ce degré, seulement dans le genre *Brachiosaurus*.

Un tibia gauche, long de 85 cm, a encore été trouvé à quelque distance du sacrum. S'il appartient bien au même animal que les autres ossements, il indiquerait que le membre postérieur était plus petit que le membre antérieur, caractère propre de *Brachiosaurus*.

Or ce genre est connu en Amérique, au Portugal et en Afrique orientale, toujours dans le Jurassique supérieur. Sa signification stratigraphique nous paraît l'emporter sur la présence, dans le même niveau, d'un *Ceratodus* voisin de *C. africanus* et de Végétaux silicifiés, *Protopodocarpoxylon* ([5]) et *Weichselia*, ces formes ne permettant pas, à elles seules, de caractériser le Crétacé inférieur plutôt que le Jurassique (d'après E. Boureau).

Conclusion. — La stratigraphie des couches continentales qui s'étendent au Nord d'Edjeleh semble désormais en voie de se préciser.

Au-dessus de la série de Tiguentourine, qu'on peut rapporter au Carbonifère moyen ou supérieur, vient, avec une discordance au moins cartographique, la série de Zarzaïtine, qu'il faut d'ailleurs subdiviser. Sa base est déjà triasique. Le sommet de la falaise gréseuse correspondrait au Trias supérieur. L'ensemble argilo-dolomitique qui vient au-dessus est demeuré totalement azoïque : on n'en peut rien dire. Mais la série de Taouratine appartiendrait au Jurassique supérieur, ce qui s'accorde avec une flore récemment découverte ([6]). Enfin, l'attribution de la série d'In Akhamil au Crétacé inférieur et moyen ne semble pas discutable.

On notera, en terminant, l'importance stratigraphique des Vertébrés, en l'occurrence des Amphibiens et des Reptiles. Ils fournissent ici une séquence assez complète, permettant de dater plusieurs termes d'une série continentale.

([1]) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 246, 1957, p. 1237.

([2]) A. F. de Lapparent et M. Lelubre, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1106.

([3]) J. P. Lehman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 551; *Ann. Pal.*, 43, 1957, p. 139.

(4) F. VON HUENE, *Geol. u. Pal. Abhandl.*, suppl., I, 1907-1908.

(5) E. BOUREAU, P. CLARACQ et F. NOUGARÈDE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 544.

(6) E. BOUREAU et P. CAILLON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2173.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur la présence de gros blocs encastrés dans les sables du golfe normanno-breton.* Note de M. **MAURICE-J. GRAINDOR**, présentée par M. Paul Fallot.

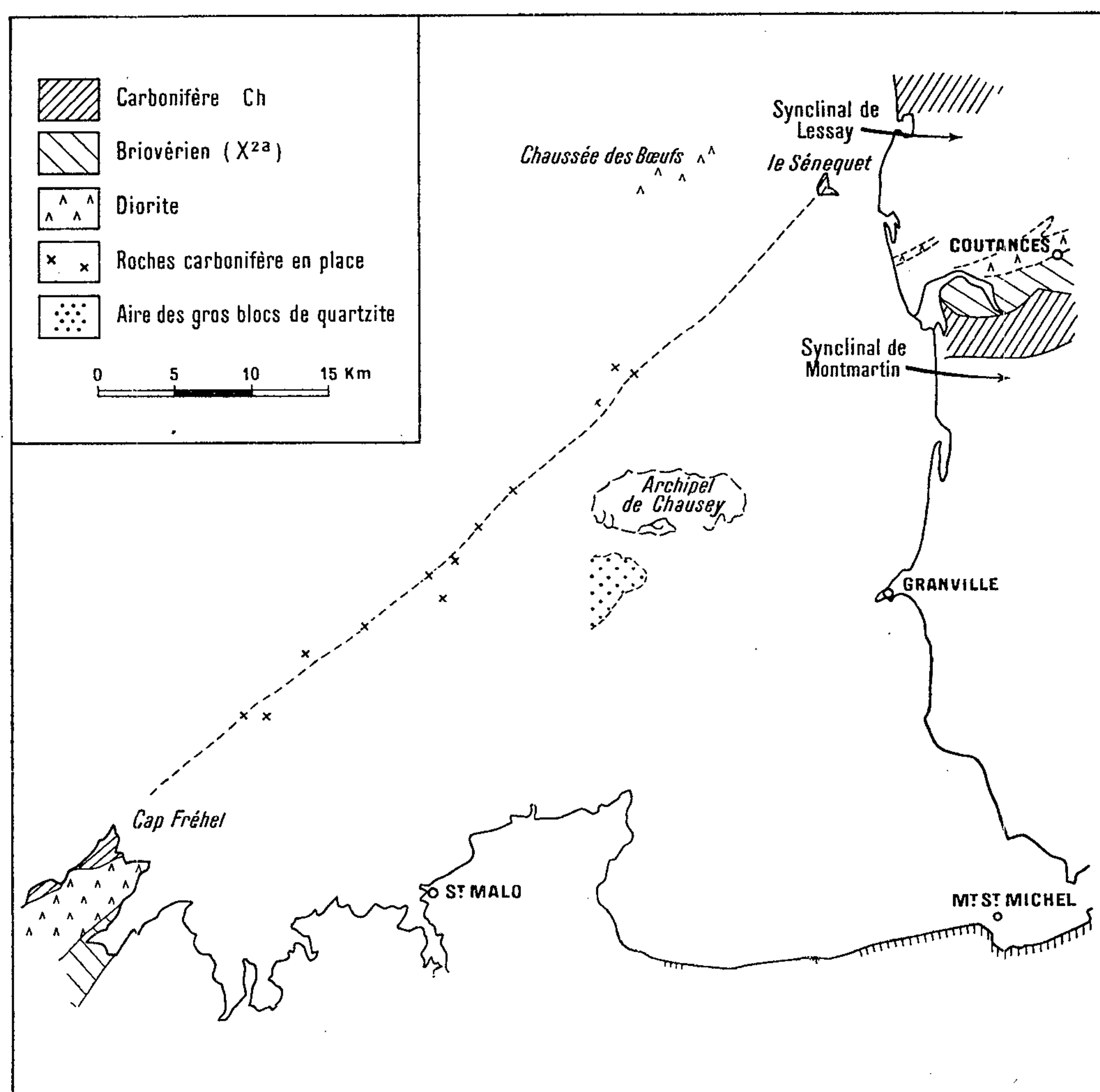
Dans le golfe normanno-breton, on a constaté la présence d'une surface sous-marine parsemée de blocs volumineux ayant subi un déplacement de plusieurs kilomètres.

L'étude géologique de la baie du mont Saint-Michel a été entreprise depuis quelques années par les services de l'Électricité de France. Pour cela, on a eu recours, d'une part aux méthodes classiques de sondage, avec toutefois l'utilisation d'un matériel de conception nouvelle et, d'autre part, à l'étude des affleurements rocheux sous-marins suivant une méthode que j'ai mise au point (1). Mais cette étude se heurta, entre autres difficultés, à celle de la présence de roches non en place, contrairement d'ailleurs aux apparences, comme on en pourra juger ci-dessous.

Dans toute la baie, on rencontre des têtes de roches dispersées et importantes dont la partie visible peut atteindre plusieurs mètres cubes; l'expérience a montré que ce sont des blocs sans liens avec leur substratum. Cette dispersion en surface s'accompagne évidemment d'une certaine variété dans la nature pétrographique de ces roches : granite incontestablement de Chausey, granite ressemblant à celui de Bréhat, diorite quartzique du type Saint-Brieuc-Coutances, grès rouges du cap Fréhel, grès-quartzites gris-blanc s'apparentant aux grès carbonifères dits du Robillard du synclinal de Montmartin (Manche), phtanites du Briovérien — toutes roches de grande dureté, lorsqu'elles n'ont pas subi d'altération —; on constate l'absence de blocs volumineux provenant de roches briovériennes (autres que les phtanites), ou des roches migmatitiques de Saint-Malo, ces types de roches n'existent qu'à l'état de galets ou de blocaux dont les plus gros ne dépassent guère 3 dm^3.

Il ne semble pas que ces blocs volumineux de type pétrographique assez varié aient tous subi un mode de transport identique. Pour certains, on pourrait évoquer une analogie certaine avec les blocs qui se voient à marée basse sur les plages du Calvados, sur l'autre versant de la presqu'île du Cotentin, et qui furent considérés par Ch. Vélain (2) comme des blocs erratiques : Ch. Barrois, consulté, identifiait un matériel provenant de roches régionales. Par ailleurs, on peut aussi évoquer le rôle de l'Homme, notamment en ce qui concerne les blocs de granite : en effet,

on sait que les carrières de granite des îles Chausey ont été intensivement exploitées au Moyen Age, le transport par mer a dû inévitablement donner lieu à des incidents, délestages ou naufrages, qui peuvent expliquer la présence de certains blocs de ce granite aux arêtes peu émoussées, en particulier vers le centre de la baie.



La géologie sous-marine oblige donc à préciser si ces rochers sous-marins sont autochtones ou non, chaque fois qu'ils affleurent au milieu d'une zone de sable ou d'éboulis dont on ne peut dire s'ils recouvrent une surface de roche en place ou d'argile quaternaire. La méthode de discrimination utilisée consistait à tenter de soulever les blocs : on disposait pour cela de moyens permettant de lever des blocs d'une dizaine de mètres cubes, mais trois seulement (dont le plus volumineux pèse 2,5 t) ont été ramenés à terre.

Certains de ces blocs ont une répartition géographique curieuse, localisée au Sud-Ouest de l'archipel des îles Chausey. On y rencontre, dans une forte proportion estimée à 80 %, des blocs de roche appartenant au grès-quartzite gris-blanc du Carbonifère; parfois ces blocs sont alignés, ce qui, initialement, faillit être considéré comme l'indice de bancs de roche en place, fortement érodés. On rencontre aussi, mais moins nombreux,

des blocs de phtanites précambriens et de diorite du type Saint-Brieuc ou Coutances. Ces mêmes roches ont été reconnues en place, par des recherches faites sur mes indications, à une dizaine de kilomètres : elles se répartissent autour d'une direction générale Sud-Ouest à Nord-Est, du cap Fréhel au rocher du Sénequet.

La limite orientale de ce « champ » de blocs semble nette; elle paraît correspondre à une ligne de rupture de pente assez marquée.

Le fait de la présence insolite de ces blocs en divers points invite à la prudence quant à certaines interprétations en géologie. Ainsi, à propos du Wildflysch, on pourrait suggérer quelque analogie avec les phénomènes sédimentaires rapportés ici; mais alors que, dans le cas du Wildflysch, on admettait que les blocs « exotiques » avaient glissé pendant la sédimentation vaseuse sur un talus incliné, ici le mouvement de translation des blocs serait inverse car ils ont été déplacés à contre-pente, leur lieu d'origine étant situé maintenant à une profondeur de plus de 40 m tandis que leur gisement se trouve sur des fonds d'une vingtaine de mètres; nos connaissances actuelles sur le Pliocène et le Quaternaire de la région ne permettent guère de supposer de glissements par gravité d'Ouest en Est.

Si l'on doit contester l'éventualité d'un transport par les glaces flottantes ou par gravité, il reste à identifier quelles pourraient être les forces capables de produire une translation de ces blocs sur plusieurs kilomètres. Ne peut-on évoquer la force des courants et des vagues de tempête au cours d'une période assez longue ? Suivant cette hypothèse, il faudrait admettre que les « Basses » qui jalonnent la ligne Sénequet-Fréhel se sont trouvées appartenir à des îles ou des îlots progressivement démantelés, et que le sens de progression des blocs qui en proviennent coïnciderait avec la direction dominante des courants de flots et des vents de tempête. Quoi qu'il en soit, la présence d'un poudingue consolidé, pliocène ou quaternaire, adhérant encore à l'un de ces blocs, recueilli par 25 mètres de fond dans une zone argilo-sableuse laisse supposer que le bloc s'est trouvé, antérieurement à sa position actuelle, dans la zone de balancement des marées.

(1) *Revue de Géographie physique et Géologie dynamique* (sous presse).

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 14, 1886, p. 569.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Effet des vibrations expérimentales sur la sédimentation.* Note de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Paul Fallot.

L'auteur a soumis à des vibrations des matériaux hétérogènes en cours de sédimentation. Lorsqu'il s'agit de vibrations transversales, il se produit un grano-classement tel que la fraction la plus grossière monte vers la surface. L'effet des vibrations longitudinales est inverse.

Dans une Note récente [1], j'ai exposé l'influence inévitable de la vibration perpétuelle de la croûte terrestre, sur les processus de la sédimentation en général et, en particulier, sur l'accroissement de la compacité des sédiments et sur le lent déplacement du matériel meuble en partant des rivages, vers les zones bathyales des mers. Il m'a paru utile, après un exposé général, d'examiner certains *effets partiels* des vibrations, en soumettant divers matériaux meubles à des expériences appropriées. Toutefois, une remarque préliminaire générale s'impose au sujet du rôle de l'expérimentation concernant les *grands problèmes géologiques*. En effet, il faut accepter le fait que les expériences organisées au laboratoire ne peuvent jamais reproduire toutes les conditions compliquées réglant les phénomènes géologiques. Les facteurs actifs naturels sont trop *nombreux*, et leur *dosage* nous reste pratiquement inconnu. Par contre, les expériences au laboratoire cherchent à simplifier les divers cas, n'examinant que l'influence de tel ou tel facteur isolé. Les résultats ainsi obtenus au laboratoire ne fournissent que des renseignements *partiels* et de nature *qualitative*. D'autre part, il convient de ne jamais oublier qu'un facteur échappe complètement à toutes les tentatives de le faire agir, lors des expériences au laboratoire. J'entends ici le « temps géologique ». Les expériences qui cherchent à « étudier » (?) les grands phénomènes géologiques en les ramenant à l'échelle humaine quant à l'espace et au temps, ne fournissent en réalité aucun renseignement utile, susceptible d'avancer nos connaissances, mais uniquement une illusion plus ou moins spectaculaire. Telles sont, par exemple, les essais de réalisations [2] de plis, de nappes de recouvrement, etc.

Ceci étant posé, je me propose de présenter, dans la suite, quelques résultats des expériences que j'ai réalisées sur du matériel meuble. Et je répète, une fois de plus, qu'il ne s'agit là que de résultats *strictement partiels*, qui faciliteraient peut-être la compréhension des phénomènes complexes de la sédimentation et de la formation de certaines roches sédimentaires.

Les vibrations qui affectent à la surface une aire donnée de la Terre sont extrêmement variables quant à leurs origines, leurs fréquences, leurs amplitudes. Issues du lieu de leur origine, les vibrations traversent, dans la croûte terrestre, des zones qui sont loin d'être homogènes en ce qui concerne leur composition pétrographique. La complexité de la structure de la croûte terrestre est à l'origine de nombreuses réfractions et réflexions des ondes de vibration, d'où résultent inévitablement de multiples et complexes interférences.

D'autre part, les ondes qui se propagent dans la *croûte* terrestre peuvent être, dès leur naissance déjà, de deux natures fort différentes : transversales et longitudinales, ces dernières étant du type des ondes sonores. Mais la séismique nous enseigne aussi, que les réflexions et les réfractions

des ondes peuvent, dans certains cas, changer leur nature initiale, les ondes longitudinales passant à la catégorie des transversales et inversement.

Il est évident que nous n'arriverons jamais à organiser au laboratoire, des expériences réalisant tout ce complexe de vibrations qui affectent continuellement la croûte terrestre, près de sa surface en particulier. Mais nous pouvons examiner les effets partiels sur les diverses espèces de sédiments.

On constate facilement que les vibrations (transversales ou longitudinales) produisent un accroissement de la compacité des matériaux meubles, tels que le sable ou le gravier. L'épaisseur d'une couche de « sédiment » granulométriquement homogène diminue considérablement (de 20 % ou davantage) lors de la vibration. Le « sédiment » durcit en devenant compact, ce qu'on constate au moyen d'une aiguille qui plonge facilement dans le « sédiment » avant la vibration, tandis qu'après la vibration elle n'y pénètre que sur une très faible épaisseur.

L'effet change considérablement si nous prenons un mélange composé de sable et de gravier à granules de *divers diamètres* (par exemple de 0,09 à 5 mm) et d'argile. Alors, la vibration provoque un *classement* rigoureux du matériel mélangé. Le dépôt du « sédiment » se présente admirablement *grano-classé* (*graded-bedding* des auteurs anglais). Mais ici entre activement en jeu encore un autre facteur, notamment la nature de la vibration. Si cette dernière est transversale, c'est-à-dire à vecteur orienté perpendiculairement au plan de la sédimentation, le grano-classement se produit de façon que la fraction la plus grossière monte vers la surface, tandis que la fraction à grain fin descend. La vibration longitudinale produit un effet juste contraire : la fraction grossière descend au fond. Lorsque pendant la vibration sa nature change par courtes périodes, le « sédiment » répond par l'*absence* de classement, par la distribution désordonnée des accumulations localisées du grossier dans la masse du plus fin. Ces expériences inspirent certaines solutions qui seraient à leur place lors de l'examen et de la discussion concernant les sédiments naturels.

La vibration perpétuelle de la croûte terrestre est peut-être le plus important des moteurs de la formation du *grano-classement*. Comme il est dit plus haut, les vibrations qui affectent la croûte terrestre présentent des trains d'ondes extrêmement complexes et variables quant à leur nature. Il ne se réalise pas toujours un état stationnaire à dosage constant des ondes de deux espèces. Ainsi, le classement du matériel granulé naturel peut être absent ou imparfait ou encore, localement, parfait et, en plus, avec des lits à grain grossier situés tantôt à la base, tantôt au sommet d'une couche donnée.

De nombreux auteurs considèrent que le « grano-classement » fournit une preuve irréfutable pour juger de la position (normale ou inverse) des

couches de roches sédimentaires. Avec cela on admet *a priori* que dans le cas « normal » les *lits inférieurs* d'une couche donnée sont formés du *matériel grossier*. On admet, *toujours a priori*, que la succession inverse témoigne d'un renversement tectonique. Ce qui précède permet d'affirmer que cette manière de voir est mal fondée et qu'une grande prudence s'impose lors de la discussion concernant la position, normale ou inverse, des couches dans lesquelles on constate la présence du « grano-classement ».

Nous exposerons prochainement encore une autre suggestion qui découle également des résultats des expériences au laboratoire avec des « sédiments vibrés ».

(1) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.
(2) W. Paulcke (3) dit encore mieux : *d'imiter* (nachahmen).
(3) W. PAULCKE, *Das Experiment in der Geologie*, 1912.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur le calcul de gradient thermique vertical dans l'atmosphère*. Note de MM. **ANTONIO GIÃO** et **JEAN ROULLEAU**, présentée par M. André Danjon.

On montre que la valeur moyenne du gradient thermique vertical dans une atmosphère quasi barotrope doit être comprise entre la valeur classique du gradient vertical adiabatique et la moitié de celle-ci.

1. Soient R la constante des gaz pour l'air, C_p la chaleur spécifique à pression constante, g l'accélération de la pesanteur, T la température absolue, P la pression, Φ l'entropie, Q la quantité de chaleur reçue par l'unité de masse depuis un instant arbitraire, $\vec{V}$ la vitesse des particules, ∇ l'opérateur gradient, $\vec{V}_h$ et $\vec{V}_z$ les composantes horizontale et verticale de $\vec{V}$, z l'altitude et t le temps. En tenant compte de la condition d'équilibre vertical quasi statique et en introduisant l'opérateur

$$\frac{d_h}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V}_h . \nabla, \tag{1}$$

l'équation thermodynamique donne la valeur suivante du gradient thermique vertical adiabatique

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{C_p} - \frac{1}{C_p}\frac{T}{V_z}\frac{d_h\Phi}{dt}. \tag{2}$$

On voit que le gradient adiabatique classique g/C_p doit être corrigé par un terme qui peut avoir le même ordre de grandeur que g/C_p. L'expression (2) peut d'ailleurs se simplifier en remarquant que, dans $d_h\Phi/dt$, $d_h T/dt$ a 100 fois

plus d'importance que $d_h P/dt$. On peut donc écrire

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{C_p} - \frac{1}{V_z}\frac{d_h T}{dt}. \tag{3}$$

Dans le calcul classique du gradient adiabatique, le terme en $d_h T/dt$ n'apparaît pas parce qu'on se place *a priori* dans les conditions où il s'annule (champ de température permanent et horizontalement homogène), conditions inadmissibles, du moins en météorologie synoptique.

2. Considérons un champ quelconque dont l'entropie n'est pas spatialement constante et où, par conséquent, les surfaces isentropes sont bien définies. Désignons respectivement par α, γ et ε les angles de pente des surfaces isentropes, isothermes et isobares, ces angles étant mesurés suivant une même direction quelconque. Partant de la définition de l'entropie d'une part, et d'autre part, de considérations géométriques élémentaires, on montre que :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{C_p}\left(1 - \frac{\operatorname{tg}\varepsilon - \operatorname{tg}\gamma}{\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\gamma}\right). \tag{4}$$

Considérons alors un champ barotrope, caractérisé par la coïncidence des surfaces isobares, isothermes et isentropes. Lorsqu'un champ quelconque tel que $\nabla\Phi \neq 0$ tend vers un champ barotrope jouissant de la même propriété, l'une quelconque des trois pentes $\operatorname{tg}\alpha$, $\operatorname{tg}\gamma$ et $\operatorname{tg}\varepsilon$ tend évidemment vers la moyenne arithmétique des deux autres. Examinons les cas possibles *a priori* :

a. $\operatorname{tg}\alpha \to (\operatorname{tg}\gamma + \operatorname{tg}\varepsilon)/2$; la relation (4) donne $\partial T/\partial z = +g/C_p$.

b. $\operatorname{tg}\gamma \to (\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\varepsilon)/2$, ce qui conduit à $\partial T/dz = -2g/C_p$.

c. enfin, si $\operatorname{tg}\varepsilon \to (\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\gamma)/2$, on obtient $\partial T/\partial z = -g/2C_p$.

En écartant les deux premières solutions, qui correspondent à des conditions anormales, ne pouvant se réaliser que localement et exceptionnellement, on conclut que le gradient thermique vertical dans un champ barotrope dont l'entropie n'est pas spatialement constante est égal à la moitié du gradient adiabatique classique, c'est-à-dire 0,49°C pour 100 m :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{2C_p}. \tag{5}$$

3. En désignant par $C \equiv dQ/dT$ la chaleur spécifique réelle de l'air, l'équation thermodynamique s'écrit

$$C = T\frac{d\Phi}{dT}. \tag{6}$$

D'autre part, pour un champ barotrope on a

$$T\frac{d\Phi}{dT} = C_p + g\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^{-1}. \tag{7}$$

En tenant compte de (5) et (6) on obtient $C = -C_p$, ce qui signifie que dans

un champ barotrope où l'entropie n'est pas spatialement constante, la chaleur spécifique réelle de l'air est négative.

4. Considérons maintenant un *mouvement normal*, excluant la possibilité d'inversions de température et de gradients suradiabatiques, et satisfaisant à la condition

$$\frac{R}{P}|\vec{n}.\nabla P| \leq |\vec{n}.\nabla\Phi| \leq \frac{C_p}{T}|\vec{n}.\nabla T|,$$

$\vec{n}$ étant un vecteur unitaire horizontal. Pour un mouvement normal, $\operatorname{tg}\alpha$ et $\operatorname{tg}\gamma$ ont donc des signes contraires, tandis que $\operatorname{tg}\varepsilon$ et $\operatorname{tg}\gamma$ ont le même signe. Si le mouvement normal est quasi barotrope, $\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\gamma$ est une petite quantité et la relation (4) prend la forme

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{2C_p}\left[1 + \frac{\operatorname{tg}\varepsilon}{\operatorname{tg}\gamma} - \frac{1}{2\operatorname{tg}\gamma}(\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\gamma)\right].$$

Cette relation montre que le gradient thermique vertical dans un mouvement quasi barotrope normal ne diffère pas sensiblement de $-g/2C_p$, tout en étant en général légèrement inférieur à cette valeur.

5. Considérons enfin un *mouvement simplement quasi barotrope*, dans lequel $\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\gamma$ est une petite quantité. La relation (4) montre alors, en tenant compte du résultat (5), que $-\partial T/\partial z$ peut varier entre $g/2C_p$ et g/C_p.

Comme les mouvements troposphériques à l'échelle synoptique peuvent être considérés, soit comme normaux et quasi barotropes, soit comme simplement quasi barotropes, en dehors des zones frontales, les résultats précédents expliquent que la moyenne temporelle du gradient thermique vertical soit comprise entre $g/2C_p$ et g/C_p, sans qu'il soit nécessaire, pour arriver à une telle conclusion, de faire intervenir des processus non adiabatiques. Le terme correctif de l'équation (3) agit donc en moyenne pour diminuer la valeur du gradient thermique vertical adiabatique.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Concentration de l'air en ozone à la Station scientifique du Jungfraujoch; influence des fronts froids.* Note de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

On a observé des valeurs de la concentration de l'ozone au niveau de la station dépassant 10^{-6}; elles sont en liaison avec le passage de fronts froids et de zones orageuses et les précèdent.

Depuis 1953 fonctionne à la Station scientifique du Val-Joyeux, un appareil enregistreur donnant sans interruption la concentration en ozone de l'air au voisinage du sol. Nous avons cherché les relations entre cette concentration et l'activité orageuse et mis en évidence (1) une forte aug-

mentation de la teneur au sol en période d'orages; la valeur atteinte est au moins trois fois et jusqu'à 10 fois la valeur précédant immédiatement l'augmentation; cette croissance précède de 3 à 5 h le moment où commencent à se produire des éclairs.

La Station scientifique du Jungfraujoch se trouvant plus proche des nuages orageux, à 3 457 m, nous pouvions nous attendre à un effet accru. De plus, on sait que la teneur en ozone croît avec l'altitude; des mesures effectuées par Chalonge, Götz et E. Vassy (2) avaient montré une teneur sur le glacier environ double de celle dans la vallée à 900 m d'altitude.

Nous avions d'ailleurs eu l'occasion de percevoir par moments une nette odeur d'ozone dans l'air autour de la station, ce qui correspond à des concentrations de l'ordre de 10^{-6}, soit 100 fois la valeur moyenne au niveau de la mer. Nous désirions vérifier toutes ces hypothèses et voir quelles circonstances météorologiques accompagnaient les fortes teneurs. En effet, le problème de la teneur en ozone dans la troposphère est loin d'être résolu et il est important de connaître dans quelle mesure les orages contribuent au renouvellement de l'ozone des basses couches détruit par la présence de la vie animale et végétale, ainsi que par l'action du rayonnement solaire correspondant aux bandes de Chappuis.

Dans ce but, notre appareil enregistreur (3) a été installé sur une plateforme extérieure de la Station scientifique du Jungfraujoch; les mesures ont été faites du 31 mai au 8 juin 1958. Les résultats ont montré des valeurs considérablement plus élevées qu'au Val-Joyeux où la valeur courante de la concentration oscille entre 10^{-9} et 4.10^{-8} (en volumes). Au Jungfraujoch, la valeur courante oscille entre 10^{-8} et 2.10^{-7}; une seule valeur descend à $0{,}38.10^{-8}$, le 7 juin à 13 h 35 m, la station étant entourée de nuages; or par temps de brouillard au Val-Joyeux les concentrations deviennent presque nulles.

Mais nous avons également observé des concentrations très élevées, atteignant même 10^{-6} (109.10^{-8} le 1er juin à 5 h). Rappelons qu'au Val-Joyeux, en cinq années le maximum de la valeur observée a été 10^{-7}. Ces valeurs élevées, supérieures à 25.10^{-8}, ne sont pas isolées; elles s'observent pendant une durée de plusieurs heures, les 1er, 2, 3, 6 et 7 juin 1958.

Nous avons examiné les situations météorologiques correspondant à ces jours; le Professeur J. Lugeon, Directeur du Service Météorologique Suisse, a bien voulu nous faire parvenir les cartes d'orages. On observe des orages sur toute la Suisse les 2 et 3 juin, un petit orage vers Lausanne la nuit du 6 au 7 juin. Pour ces trois jours l'augmentation de l'ozone précède de plusieurs heures le moment des éclairs. Restent à interpréter les très forts accroissements du 1er et du 7. En examinant les cartes de situation générale, nous voyons que le 1er juin un front froid traversant la France progresse vers la Suisse qu'il atteint le 3 juin au matin et le 4 juin il a

dépassé le territoire suisse. De même le 6, un front froid est en France et progresse vers la Suisse dont il quitte le territoire le 7 juin au soir. Donc les journées à forte teneur en ozone se situent dans tous les cas à l'avant du front froid et le début de l'augmentation précède de plus de 24 h le passage du front sur la station. Le front froid serait donc encore plus déterminant que les orages qui sont susceptibles de le précéder. Ce résultat se retrouve d'ailleurs en partie dans nos observations du Val-Joyeux. Immédiatement après le passage des fronts, c'est-à-dire le 3 dans l'après-midi, le 4, le 5, et dans la nuit du 7 au 8, la teneur en ozone retombe à une valeur relativement basse.

En liaison avec les valeurs très élevées que nous avons observées signalons que les 31 mai et 6 juin, les valeurs de l'ozone total mesurées à Arosa étaient également assez grandes : 0,369 et 0,337 cm.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1309.
(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1442.
(3) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1142.

PALÉOBOTANIQUE. — *Évolution du système libéro-ligneux dans les pétioles de* Lyginopteris oldhamia *Binney*. Note de M[lle] **Christiane Louvel**, transmise par M. Paul Corsin.

Les indications et figurations concernant l'évolution du système libéro-ligneux des pétioles de *Lyginopteris oldhamia* Binney, de la base du rachis principal jusqu'aux folioles sont succinctes et incomplètes (1). Des lames minces effectuées dans des coal-balls du Westphalien d'Angleterre m'ont permis d'apporter quelques précisions.

1° Au sein du parenchyme fondamental d'une coupe transversale pratiquée à l'insertion du rachis principal sur la tige, se trouve une paire de faisceaux ligneux, en forme de haricot, orientés l'un vers l'autre en un V dont la pointe est dirigée vers la face inférieure du pétiole. Sur le bord externe de chacun d'eux se distribuent quatre ou cinq lacunes parenchymateuses à l'intérieur desquelles sont visibles les pointements de protoxylème. Du côté du bord interne, le métaxylème offre un développement considérable et un accroissement du diamètre des vaisseaux. La dépression qui se remarque au milieu de chaque faisceau sur la face interne (*fig.* 1, *a*) annonce déjà la concavité du futur V de la lame ligneuse du rachis primaire.

Le liber, pourvu de cellules sécrétrices (comme le bois d'ailleurs) reste concentrique dans toutes les diverses parties de la fronde.

— A un niveau un peu plus élevé dans le rachis principal, les deux faisceaux se rapprochent l'un de l'autre (*fig.* 1, *b* et *c*). En même temps

et avant même qu'ils aient fusionné, ils émettent simultanément aux extrémités de leurs bords latéraux externes deux masses rondes de bois primaires qui représentent le futur faisceau en V des rachis secondaires

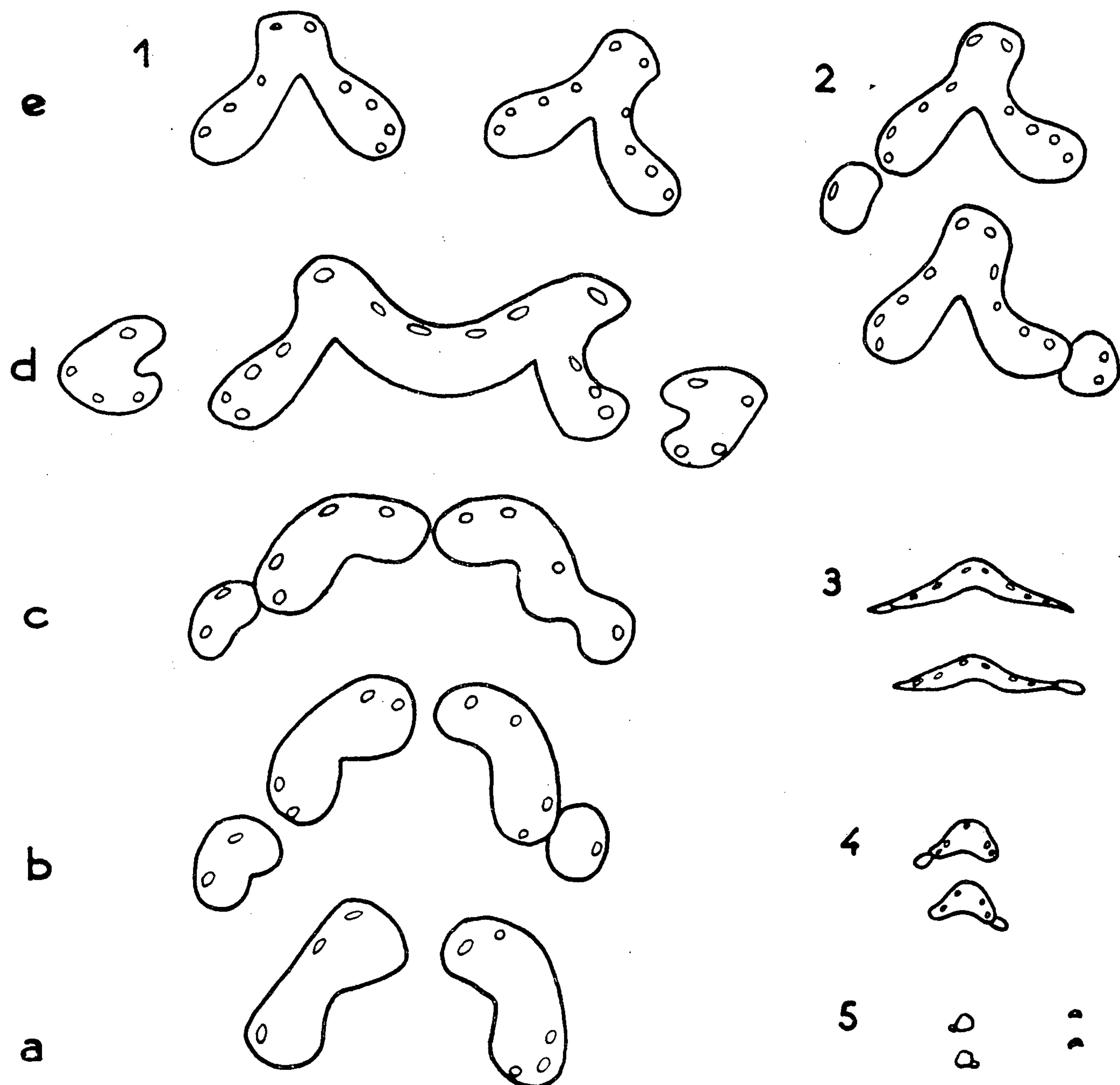


Fig. 1 à 5. — Course du système vasculaire dans un pétiole de *Lyginopteris oldhamia* Binney (× 20).
Fig. 1. — Rachis principal.
Fig. 2. — Rachis primaires.
Fig. 3. — Rachis secondaires.
Fig. 4. — Rachis tertiaires.
Fig. 5. — Rachis quaternaires et folioles.
L'observateur étant supposé situé au centre de la tige, les faisceaux vasculaires ont été représentés la face inférieure tournée vers l'extérieur.

sub-opposés (situés sur le rachis principal de la fronde avant la bifurcation).

— Dans un plan encore supérieur, les deux faisceaux s'unissent par leur bord latéral en un W (*fig.* 1, *d*), près du bord externe duquel se rencontrent dix à douze lacunes parenchymateuses mésarches. A partir des branches

libres du W, naissent deux faisceaux latéraux qui se rendront dans les derniers pétioles secondaires sub-opposés.

— Puis, la partie bombée centrale du W présente, en son milieu, une indentation préparant ainsi la scission du W en deux V à l'endroit de la bifurcation du rachis principal (*fig.* 1, *e*).

2° Dans une section de rachis primaire, le contour du faisceau a donc l'aspect d'un V (*fig.* 2) avec de nombreuses lacunes : six à huit (dont deux au sommet). L'extrémité de chaque branche du V individualise successivement les faisceaux destinés aux pétioles secondaires alternes.

3° Les pétioles secondaires sub-opposés et alternes montrent toujours un faisceau en V qui, outre ses dimensions moindres, a des bras plus écartés (*fig.* 3). Les groupes de protoxylème existent encore; par contre, les lacunes parenchymateuses leur correspondant sont bien moins discernables.

4° Dans les pétioles tertiaires (*fig.* 4), la concavité du V est à peine accusée. Le faisceau devient plus trapu. On note seulement deux ou trois pointes de protoxylème.

5° Dans les rachis d'ordre quaternaire (*fig.* 5), le faisceau n'est plus qu'une très petite masse, presque circulaire pour se réduire finalement à quelques vaisseaux dans les folioles. Ces deux dernières ramifications du rachis ne montrent aucune trace de lacune parenchymateuse ni de protoxylème.

Le mode d'évolution du système vasculaire décrit ci-dessus peut subir quelques variations relatives à la forme des faisceaux ou à leur course même, laissant ainsi prévoir, soit des espèces différentes de *Lyginopteris oldhamia*, soit des changements de structure dans les pétioles selon le niveau d'insertion de leurs frondes le long de la tige.

(1) W. Scott, *Studies in Fossil Botany*, Londres, 1923, part II, p. 45.

(*Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution cytologique de certains tissus staminaux de* Ribes rubrum *L.* (*Grossulariacées*) *pendant la période de vie ralentie.* Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Si les chondriosomes des archéspores sont peu nombreux, ils deviennent très abondants dans le cytoplasme des cellules mères. Par ailleurs, archéspores et cellules mères, qui vivent au ralenti pendant plusieurs mois, sont dépourvues de vacuoles.

Les bourgeons qui naissent au printemps sur les jeunes rameaux de Groseillier grossissent très lentement pendant huit mois; ils sont réputés être en vie ralentie. Un bon nombre d'entre eux évoluent en bourgeons floraux dont nous avons étudié une partie du développement (1). Nous

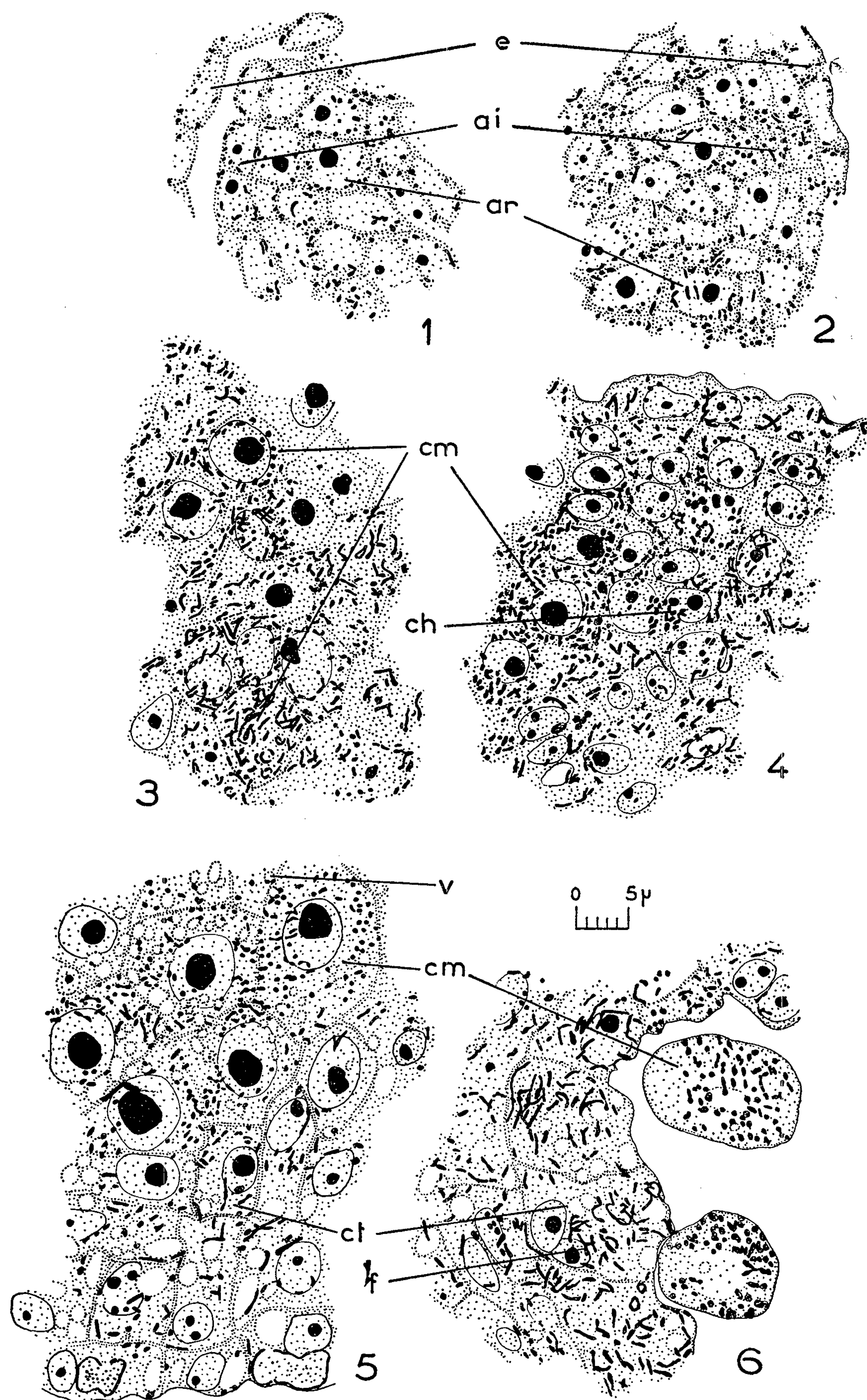
allons maintenant préciser les caractères cytologiques de quelques-uns de leurs tissus staminaux. En général, de telles cellules ont un contenu dense et colorable, un rapport nucléoplasmatique élevé. Petites, avec des membranes ténues, sans méats, un système vacuolaire réduit ou non décelable, elles conservent des caractères méristématiques malgré leur spécialisation commencante.

Les archéspores isodiamétriques et les cellules intermédiaires, aplaties radialement, ont toutes la même origine sous-épidermique. Leur chondriome granuleux, peu abondant, se localise dans des plages cytoplasmiques étroites, dépourvues de vacuoles, pincées entre noyau et parois (*fig.* 1 et 2). Dans les archéspores (*fig.* 1, *ar*), l'unique nucléole grossit fortement comme le noyau. Par des cloisonnements d'orientations variées, se forme un massif de cellules mères. Dans chacune d'elles, à la suite des mitoses successives, le nucléole s'hypertrophie encore (*fig.* 4). Puis, dans certaines plages cytoplasmiques pariétales des jeunes cellules mères en croissance, s'amassent des mitochondries et de petits bâtonnets (*fig.* 4, *ch*). La cellule mère adulte en possède bientôt une quantité importante; ils sont en général courts, mêlés à quelques filaments, et répartis d'une façon uniforme dans le cytoplasme. *La masse cytoplasmique s'est accrue, celle de la substance mitochondriale aussi.* Ce dernier phénomène est à rapprocher de la synthèse de matière mitochondriale nouvelle, au début de la germination ([4]).

Selon Wagner ([2]) et Py ([3]), ce « manteau mitochondrial » apparaît seulement au déclenchement de la méiose dans les plantes herbacées. Ici, il se constitue bien avant. Il est d'autant plus précoce que la fleur est placée plus bas dans la grappe, les étamines d'une fleur donnée étant toutes au même stade.

La cellule mère, dont le volumineux noyau va demeurer longtemps interphasique, ne possède toujours pas de système vacuolaire visible, de même que les cellules voisines, à l'exception toutefois de celles de l'épiderme et du connectif (*fig.* 4). Cet aspect se maintient pendant plusieurs mois sans changements importants. Tout au plus peut-on noter que les chondriosomes deviennent plus courts et que la proportion des mitochondries augmente.

Par contre, à l'approche de la réduction chromatique, de nombreuses petites vacuoles rondes se développent dans le cytoplasme (*fig.* 5). D'autres indices confirment l'avènement d'une évolution accélérée. Les chondriosomes s'hypertrophient légèrement en perdant un peu de leur colorabilité. La cellule s'isole de l'assise tapétale où le système vacuolaire s'est considérablement développé, et où de longs filaments ont remplacé beaucoup des chondriosomes préexistants (*fig.* 6). Les noyaux des cellules mères entrent alors en méiose.



Tissus staminaux dans des bourgeons floraux de Groseillier. Fig. 1, 2, 5, 6, Regaud, fuchsine d'Altmann; fig. 3, 4, Regaud, hématoxyline.

Fig. 1 (septembre) et fig. 2 (octobre). — Anthère d'une fleur du haut de la grappe : chondriome court et dispersé. *e*, épiderme; *ai*, assises intermédiaires; *ar*, archéspores.

Fig. 3 (octobre). — Anthères d'une fleur du bas de la grappe : cellules mères déjà différenciées, (*cm*), avec un chondriome abondant. *Ch*, chondriosomes.

Fig. 4 (novembre). — Amas de chondriosomes (*ch*) apparaissant lors du développement des cellules mères (*cm*).

Fig. 5 (février). — Apparition de nombreuses petites vacuoles (*v*).

Fig. 6 (février). — Cellules mères isolées : les vacuoles ont regressé; légère hypertrophie des chondriosomes; longs chondriocontes (*f*) dans les cellules tapétales (*ct*).

Au total, au cours de la longue période de vie ralentie, les cellules mères s'individualisent et s'accroissent par une élaboration considérable des substances qui forment les structures proprement vivantes (nucléole, noyau, cytoplasme, chondriome). Les inclusions paraplasmiques restent, au contraire, très discrètes. Contrairement aux embryons des graines qui passent en vie ralentie après avoir accumulé un paraplasme important, ces tissus staminaux développent au maximum leur substance vivante, et n'ont pratiquement que très peu de réserves.

(1) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2028.
(2) *Biologia generalis*, **8**, 1927, p. 15.
(3) *Rev. gén. Bot.*, **44**, 1932, p. 316.
(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2030.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'amphotéricine* B *sur le métabolisme respiratoire de* Candida albicans. Note de MM. **Édouard Drouhet**, **Léon Hirth** et Mlle **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'amphotéricine B, polyène antifongique, provoque à des concentrations fongistatiques moyennes une exaltation des échanges respiratoires de *Candida albicans*; elle augmente de 73 % en absence de substrat carboné. A des concentrations fongicides, après une exaltation initiale, on observe une inhibition importante de la consommation d'oxygène.

L'amphotéricine B, antibiotique polyène, inhibe la croissance de nombreux champignons pathogènes, entre autres *C. albicans* (1), (2). Afin de saisir le mode d'action de cette substance, une série de recherches a été entreprise; les essais préliminaires concernant l'action de l'amphotéricine B sur le métabolisme respiratoire sont rapportés dans cette Note.

Matériel et méthodes. — *C. albicans* est cultivé à 30° dans un milieu liquide agité à base de $SO_4(NH_4)_2$, de glucose, de biotine et de sels minéraux. Lorsqu'on étudie les cultures jeunes, les prélèvements sont effectués 16 à 17 h après l'ensemencement; pour les levures âgées on utilise des cultures de sept jours. Les levures lavées sont remises en suspension dans un tampon phosphate 0,01 M à pH 7,0 additionné ou non de glucose suivant les nécessités expérimentales. La concentration des suspensions de levures est évaluée par néphélémétrie; la correspondance des densités optiques est établie avec le poids sec, l'azote total et la numération des cellules. Des concentrations identiques en levures sont utilisées pour toutes les expériences réalisées. Les échanges gazeux sont évalués par la méthode de Warburg. A cet effet, on dispose 2 ml de suspensions de levures représentant 2 mg de substance sèche dans des fioles de 13 ml. L'amphotéricine

en suspension dans du tampon phosphate, à des concentrations variées, est disposée dans l'appendice latéral et ajoutée aux levures une demi-heure après la fermeture des manomètres. La cupule centrale reçoit 0,20 ml de KOH ou H_2O à 20 %. Les quantités d'oxygène absorbé ou de CO_2 dégagé sont évaluées en fonction de l'azote total présent dans les suspensions de levures.

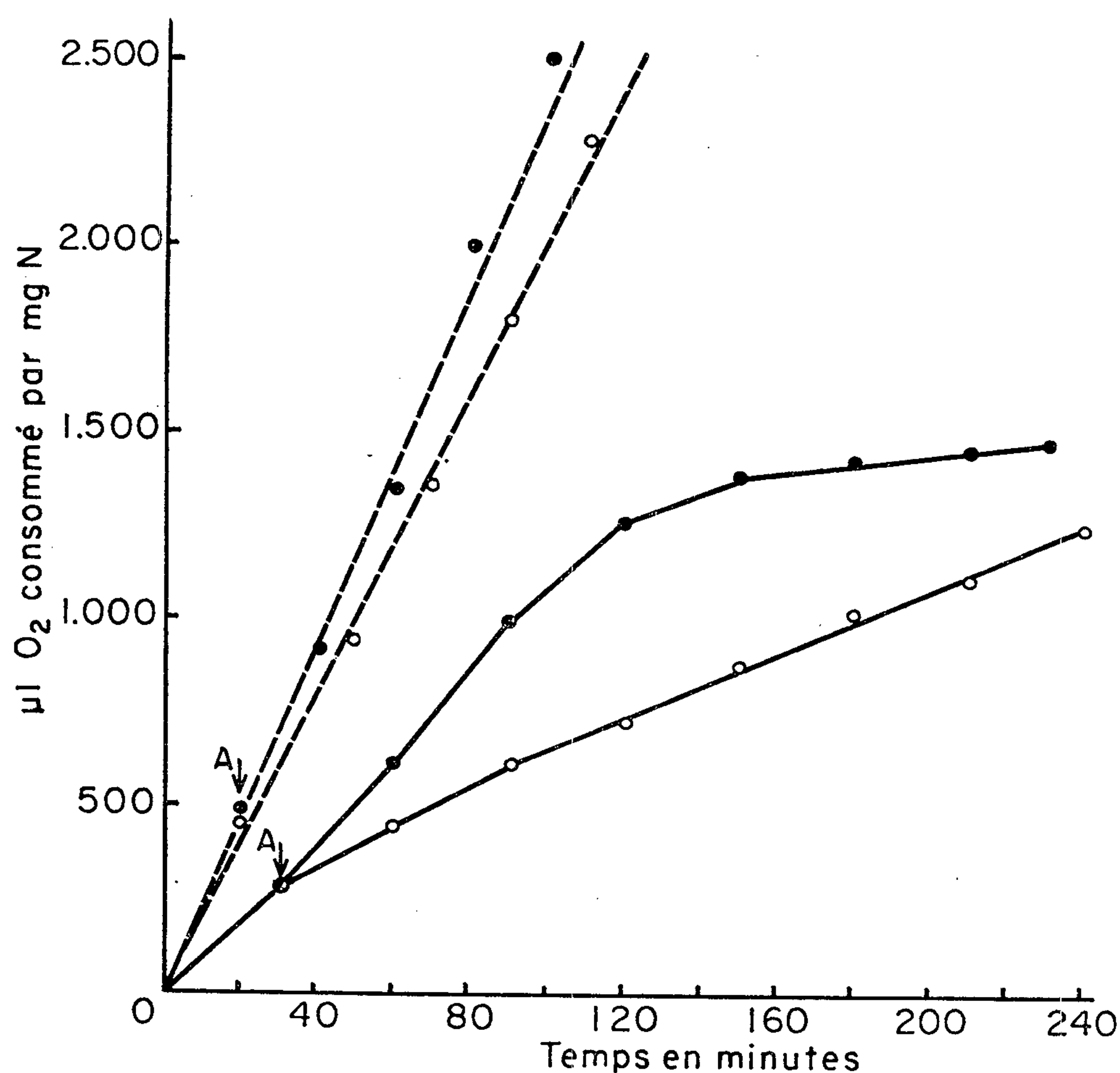


Fig. 1. — Influence de l'amphotéricine B sur la consommation d'oxygène par des suspensions de *C. albicans* (cultures jeunes).

En trait plein : suspensions dépourvues de substrat carboné;

En pointillé : suspensions contenant 1 % de glucose;

○ : suspensions de *C. albicans* témoins;

● : suspensions de *C. albicans* + amphotéricine à 50 μg/ml.

Résultats. — 1° L'emploi de l'azote comme coordonnée de référence ne fait apparaître aucune différence dans les quantités d'oxygène absorbé par les levures jeunes ou âgées.

2° Le tableau ci-après montre qu'en présence de 50 μg/mol de glucose, l'amphotéricine à des concentrations fongistatiques moyennes, provoque une exaltation de la consommation d'oxygène 100 μg/mol, cette exaltation diminue en fonction du temps; aux concentrations fongicides, après une exaltation initiale, on observe une inhibition importante de l'oxydation du glucose.

3° En absence de substrat carboné l'amphotéricine à la concentration

de 50 μg/ml provoque une exaltation des oxydations endogènes de l'ordre de 73 %. Ces résultats sont plus nets avec les levures jeunes qu'avec les âgées (*fig.* 1).

Concentration en amphotéricine B (μg/ml).	Taux d'exaltation (+) ou d'inhibition (—) en fonction du temps, de la consommation d'oxygène par des suspensions de *C. albicans* en présence de glucose :			
	30 mn.	120 mn.	200 mn.	310 mn.
7	0	0	0	–
23	+14%	+19%	+ 6%	–
50	+20	+14	+11	–
100	+14	0	—10	—40%
150	+14	0	—10	—40

4° La figure 2 montre qu'en présence de glucose les quotients respiratoires des cultures jeunes sont moins élevés que ceux des cultures âgées

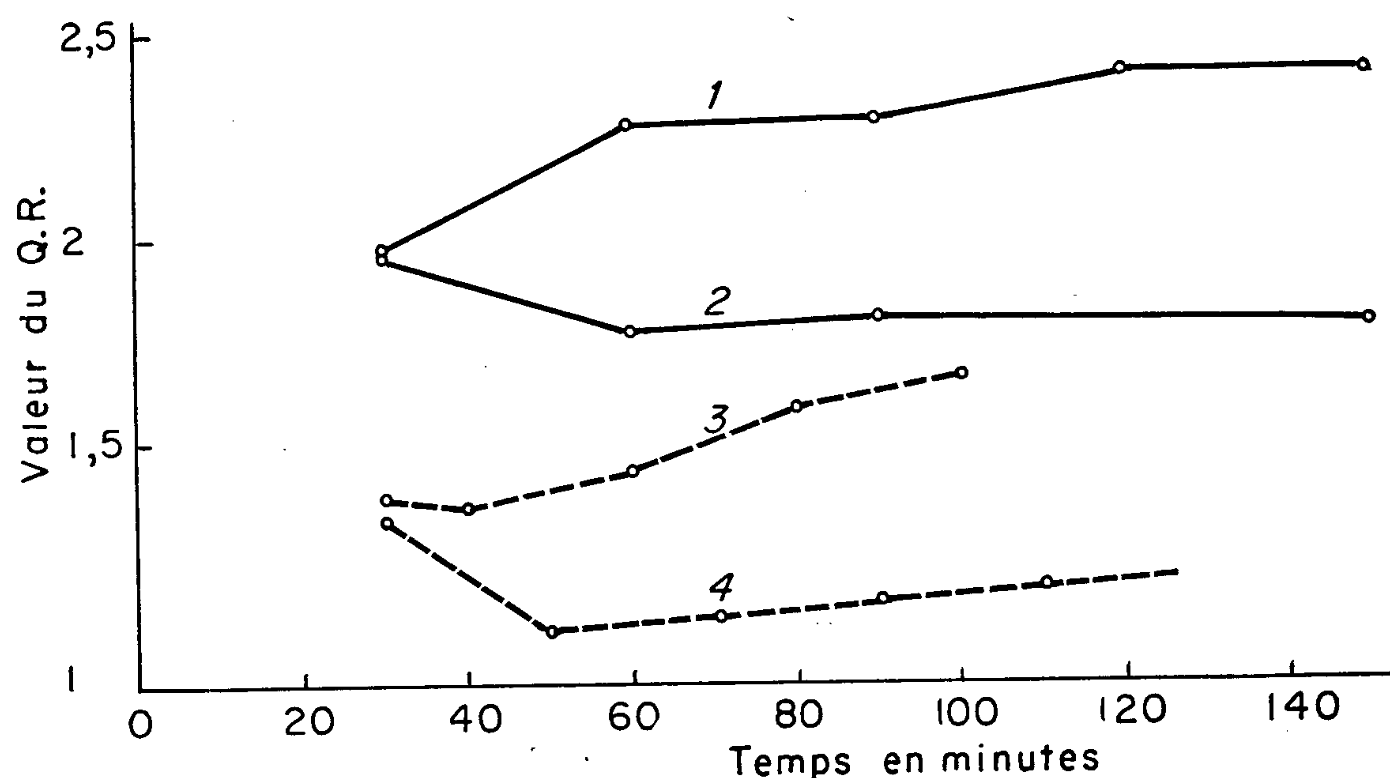


Fig. 2. — Influence de l'amphotéricine B sur le Q. R. de suspensions de *C. albicans* en présence de 1 % de glucose.

1, suspensions de levures âgées + amphotéricine à 50 μg/ml;
2, » » » témoins;
3, » » jeunes + amphotéricine à 50 μg/ml;
4, » » » témoins.

mais que l'amphotéricine augmente pratiquement de la même façon le quotient respiratoire (Q. R.) des deux types de levures. Des résultats identiques ont été obtenus en absence de glucose, mais la valeur des Q. R est légèrement inférieure à 1 et diminue régulièrement.

En conclusion. — Lorsque les suspensions de levures respirent en présence de glucose, l'utilisation de ce dernier est favorisée par l'addition d'amphotéricine; si les suspensions sont dépourvues de substrat carboné, l'utilisation des réserves, et particulièrement des réserves glucidiques,

est accélérée. L'action de l'amphotéricine B peut être attribuée dans ce dernier cas, soit à une exaltation de l'activité de certains enzymes cellulaires, soit à une action directe sur la mobilisation des réserves.

(1) W. Gold, H. A. Stout, J. F. Pagano et R. Donovick, *Antib. Ann.*, 1955-1956, p. 579.
(2) J. Vandeputte, J. L. Watchel et E. T. Stiller, *Antib. Ann.*, 1955-1956, New-York, Med. Encyclop., 1956, p. 587.

(*Service de Mycologie et de Physiologie végétale, Institut Pasteur.*)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Formation de noyaux partiellement diploïdes au cours du phénomène de Buller*. Note (*) de Mlle **Nicole Prud'homme** et Mme **Madeleine Gans**, transmise par M. Lucien Plantefol.

Dans certains cas de « phénomène de Buller » avec noyaux incompatibles, les recombinaisons chromosomiques décelées correspondent à la formation de noyaux partiellement diploïdes.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré qu'un des noyaux de type nouveau formé à la suite du phénomène de Buller incompatible tirait vraisemblablement son origine d'une recombinaison chromosomique entre les deux noyaux du dicaryote. Pour vérifier la généralité de ce mécanisme, nous avons répété nos expériences qui consistaient à confronter une colonie monocaryotique $sor^r A_2 B_1 on^+ k^+$ avec un dicaryote $(sor^s A_1 B_1 on k + sor^s A_2 B_2 on^+ k^+)$.

Nous avons obtenu deux nouvelles touffes dicaryotiques $(sor^r + sor^s)$ qui ont donné, après fructification, des colonies filles monospores montrant les ségrégations suivantes :

	Touffe III.	Touffe IV.
k	21	41
k^+	32	43
sor^r	20	18
sor^s	24	21
A_1	16	24
A_2	19	28
on	7	28
on^+	53	84
B_1	$23 (4 on + 19 on^+)$	$35 (8 on + 27 on^+)$
B_2	$10 (on^+)$	$16 (on^+)$
$B_1 B_2$	$2 (on^+)$	$1 (on^+)$

Note. — 1° Seules les colonies on^+ ont été subdivisées dans ce tableau en k et k^+.

2° Le groupe sexuel et la sensibilité au sorbose n'ont pas été établis pour toutes les colonies.

3° Les mycéliums marqués $B_1 B_2$ peuvent être dicaryotisés à la fois par les souches B_1 et B_2.

Nous avons également isolé d'une fructification de la touffe III, deux tétrades complètes qui étaient phénotypiquement :

$$\text{Tétrade 1.}\left\{\begin{array}{l} k\ A_2B_1B_2on^+ \\ k^+A_1B_1B_2on^+ \\ k\ A_2B_1on \\ k^+A_1B_1on \end{array}\right. \qquad \text{Tétrade 2.}\left\{\begin{array}{l} k\ A_1B_1on^+ \\ k\ A_2B_1on^+ \\ k^+A_1B_1on \\ k^+A_2B_1on \end{array}\right.$$

Deux constatations s'imposent :

1° Alors que les ségrégations de A_1 et A_2, k et k^+, sor^s et sor^r sont des ségrégations normales d'un diploïde A_1/A_2 ; k/k^+ ; sor^r/sor^s, celles de B_1 et B_2 et de *on* et on^+ sont aberrantes. Elles se rapprochent de celles d'un triploïde $B_1on/B_1on^+/B_2on^+$.

2° Certaines colonies monospores sont compatibles à la fois avec B_1 et B_2. On est tenté d'attribuer cette double compatibilité à la présence d'un nouvel allèle (B_x), mais cette hypothèse n'explique pas les ségrégations aberrantes observées. Comme on verra, la double compatibilité est, en réalité, due à la présence simultanée de B_1 et B_2 dans des descendants de trisomiques.

En effet le croisement de colonies monospores à double compatibilité et de phénotype on^+, avec des souches sauvages, a donné, parmi les descendants, des colonies *on*. De plus, les ségrégations de *on* et on^+ étaient aberrantes, ainsi que celles de B_1 et B_2. Les cinq tétrades suivantes ont été isolées; elles proviennent du croisement d'une colonie phénotypiquement $kA_1B_1B_2on^+$ par une souche sauvage A_2B_1.

$$1.\left\{\begin{array}{l} k\ A_2B_1on \\ k^+A_2B_2on^+ \\ k^+A_1B_2on^+ \\ k\ A_1B_1on \end{array}\right. \qquad 2.\left\{\begin{array}{l} k^+A_2B_1on^+ \\ k^+A_1B_1on \\ k\ A_1B_1on^+ \\ k\ A_2B_1on \end{array}\right. \qquad 3.\left\{\begin{array}{l} k^+A_2B_2on^+ \\ k\ A_2B_1on^+ \\ k\ A_1B_1on^+ \\ k^+A_1B_2on^+ \end{array}\right.$$

$$4.\left\{\begin{array}{l} k\ A_2B_1B_2on^+(B_1on/B_2on^+) \\ k^+A_1B_1on^+ \\ k\ A_2B_1B_2on^+(B_1on/B_2on^+) \\ k^+A_1B_1on^+ \end{array}\right. \qquad 5.\left\{\begin{array}{l} k\ A_1B_1on^+(B_1on/B_1on^+\text{? non vérifié}) \\ k^+A_2B_2on^+ \\ k\ A_1B_1on^+(B_1on/B_1on^+\text{? non vérifié}) \\ k^+A_2B_1B_2on^+(B_1on/B_2on^+) \end{array}\right.$$

Il semble donc prouvé que les colonies monospores à double compatibilité portent en double au moins le segment chromosomique contenant les loci *B* et *on*, mais il est, pour l'instant, impossible d'affirmer que ce n'est pas le chromosome entier qui est en surnombre.

Le noyau partiellement diploïde est instable. En effet, les colonies monospores B_1/B_2 présentent souvent des secteurs plus vigoureux qui ne sont plus compatibles qu'avec B_1 ou B_2. L'un des segments présents en double dose peut donc se perdre au cours des mitoses.

A la lumière de ce résultat, nous nous sommes demandé si le nouveau type nucléaire trouvé dans les touffes dicaryotiques résultant d'une confrontation

de Buller incompatible ne passait pas toujours par un stade partiellement diploïde.

Ceci a effectivement pu être vérifié dans le cas de la deuxième touffe décrite antérieurement ([1]). L'analyse d'une fructification de celle-ci ayant montré la ségrégation normale de tous les gènes en jeu, nous avions été conduits à lui attribuer la constitution : $(sor^r A_2 B_1 on^+ k^+ + sor^s A_1 B_2 on^+ k)$. Étant donné l'instabilité des noyaux partiellement diploïdes, il paraît possible qu'à l'origine, le génotype de la touffe II, comme celui des touffes III et IV, ait été $(sor^r A_2 B_1 on^+ k^+ + sor^s A_1 B_1 on B_2 on^+ k)$, et que le segment $B_1 on$ se soit perdu au moment de la formation de la fructification étudiée. La dédicaryotisation du mycélium de la touffe II conservé à basse température dès son isolement, nous a effectivement permis d'obtenir 16 colonies du phénotype $sor^s A_1 B_1 B_2 on k$ qui, croisées à des souches sauvages, ont donné une descendance de trisomique dans certaines des fructifications.

Il est donc clair que, dans trois touffes obtenues par confrontation de Buller incompatible, les nouveaux noyaux proviennent de recombinaisons chromosomiques entre les noyaux du dicaryote de départ, ces recombinaisons étant liées à la formation d'un diploïde partiel dont l'origine ne peut être actuellement précisée.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) M. Gans et N. Prud'homme, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1895.

(*Laboratoire de Génétique Physiologique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un alcaloïde identique à l'évoxanthine chez le* Teclea grandifolia *Engl.* Note de MM. **René Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

Des racines de *Teclea grandifolia*, Rutacée de la Côte-d'Ivoire a été isolé à l'état cristallisé un alcaloïde de formule $C_{16}H_{13}NO_4$, possédant un groupement méthoxyle et une fonction méthylènedioxy qui d'après ses constantes physicochimiques a été identifié à l'évoxanthine isolée des feuilles et des écorces d'*Evodia xanthoxyloides* F. Muel.

Le *Teclea grandifolia* Engl. (Rutacées) est un arbrisseau de l'Afrique tropicale et équatoriale; les écorces de racine et les fruits sont utilisés par les indigènes comme anthelminthique. Grâce à des échantillons envoyés par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (Mission Bouquet-Debray) l'étude chimique de cette espèce a pu être entreprise.

La recherche des alcaloïdes par les réactifs de Mayer et de Dragendorff s'est révélée positive dans tous les organes examinés : fruits, feuilles, écorces de tige et de racine, ces dernières étant les plus riches [au cours

de nos essais, nous avons eu connaissance d'un travail récent de Gellert [1] en Australie, qui signale la présence d'alcaloïdes chez les écorces de *Teclea grandifolia* mais n'a obtenu qu'un mélange amorphe]. Après diverses expériences, un alcaloïde cristallisé a pu être séparé par la méthode suivante : La drogue broyée est tout d'abord traitée dans un appareil de Soxhlet par l'éther de pétrole; ce solvant n'enlève que des traces d'alcaloïdes. Le marc séché est ensuite épuisé par l'acétate d'éthyle (trois traitements de 4 h); les solutés extractifs sont concentrés jusqu'au début de trouble. Après un séjour de la liqueur pendant 48 h au réfrigérateur, on élimine un précipité jaune crême qui ne renferme pas d'alcaloïdes. La solution éthéro-acétique concentrée est alors épuisée dans une ampoule à décantation par de l'acide chlorhydrique à 5 %; il se forme dans la phase aqueuse un précipité alcalin, jaune orangé. Ce précipité est recueilli sur filtre en verre fritté et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chlorhydrique saturée d'acétate d'éthyle. On sèche sous vide phosphorique et l'on obtient ainsi une substance cristallisée en fines aiguilles présentant les caractères d'un chlorhydrate d'alcaloïde (F 176° au bloc Maquenne) Rdt 0,30 %). Ce sel est recristallisé dans le méthanol (F 195°) et dans l'éthanol (F 201-202°). La base correspondante a été obtenue par addition à une solution à 1 pour 200 dans le méthanol de deux volumes d'eau distillée et d'un léger excès d'ammoniaque. Il se produit un léger précipité floconneux blanc jaunâtre, formé de fines aiguilles enchevêtrées, qui est recueilli sur plaque en verre fritté et séché; la base recristallisée dans le benzène bouillant fond à 218-219°, une seconde recristallisation dans l'éthanol n'élève plus sensiblement le point de fusion (220°).

Cette base bien cristallisée en aiguilles, jaune pâle, est insipide. Insoluble dans l'eau elle est peu soluble dans l'alcool à 96° auquel elle communique cependant une fluorescence bleue en lumière ordinaire, et bleu vert avec les rayons ultraviolets. Elle est plus soluble dans le méthanol et surtout dans l'acétone et le chloroforme.

Le spectre ultraviolet a été déterminé en solution à 1.10^{-5} dans le méthanol à l'aide du spectrophotomètre « UNICAM S. P. 500 » λ_{max} 275 et 400 mμ; λ_{min} 240, 330 et 440 mμ.

Le spectre infrarouge a été effectué sur une suspension dans le Nujol avec l'appareil de Baird; il existe des bandes d'absorption pour 6,3, 8,1, 9,1, 10,7, 11,6 et 13,3 μ.

En chromatographie ascendante sur papier (Durieux n° 122 ou Arches n° 301) avec comme solvant entraîneur le butanol acétique de Partridge ou le mélange : alcool isoamylique, éther de pétrole, acide acétique, eau (3-1-3-3) on obtient à 20°, une tache de R_f 0,87-0,89 de fluorescence bleu vert en lumière ultraviolette et de teinte rouge orangé avec le réactif de Dragendorff.

En électrophorèse sur papier (appareil de Machebœuf, tension de 400 V, solution d'acide formique à 10 %), cet alcaloïde ne fournit également qu'une seule tache (migration de 30 mm en 1 h).

L'analyse élémentaire (effectuée sur le produit séché sous 20 mm de mercure à 110° pendant 2 h) a donné les résultats suivants : $C_{16}H_{13}NO_5$, calculé %, C 67,84; H 4,58; N 4,94; trouvé %, C 67,19 et 67,13; H 4,72 et 4,75; N 5,12 et 4,99.

Le dosage des groupements méthoxyles (méthode de Viebock et Brecher) indique une teneur de 9,88 % (OCH_3, calculé %, 10,95).

Le réactif de Labat (acide gallique en milieu sulfurique) donne une coloration vert émeraude indiquant la présence d'une fonction dioxyméthylène.

Quelques sels ont été préparés : chlorhydrate (cristallisé dans l'alcool à 96°) F 202°; sulfate (recristallisé dans l'alcool) F 215°; picrate (méthanol) F 200°; picrolonate (méthanol) cristallisé en houppes F 178°.

D'après le point de fusion, le spectre ultraviolet, les résultats de l'analyse élémentaire, la présence de groupements méthoxyle et méthylènedioxy, cet alcaloïde semble identique à l'évoxanthine ou 1-méthoxy-2-3-méthylène-dioxy-10-méthyl-acridone. Cette base a été extraite d'*Evodia xanthoxyloides* F. Muel, par Hugues et Neill [2].

En dehors des racines, nous avons pu séparer cet alcaloïde des feuilles de *Teclea grandifolia*; d'après les résultats de l'électrophorèse, il semble aussi exister dans les fruits, mais il n'a pu être mis en évidence dans les écorces de tiges.

Enfin, signalons que des racines, déjà traitées par l'éther acétique, puis alcalinisées par l'ammoniaque et épuisées par le chloroforme, ont pu être séparées des bases amorphes, présentant les réactions colorées des alcaloïdes indoliques (en particulier avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sulfurique et le réactif phosphovanillique) et dont l'étude est en cours.

(1) E. GELLERT, *Austral. J. Chem.*, 1957, **10**, p. 209.
(2) G. K. HUGUES et K. G. NEILL, *Austral. J. Sc. Research*, A_2, 1949, p. 429.

(*Laboratoire de matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des éthers méthyliques des inositols dans quelques groupes botaniques.* Note de M. **VICTOR PLOUVIER**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le présent travail expose les résultats de la recherche des cyclitols dans des plantes appartenant à quatre groupes botaniques : Conifères, Ulmacées, Protéacées, Cistacées et familles voisines.

Les méthodes d'extraction et d'identification ont déjà été décrites. La technique d'épuisement à l'acétone, sans fermentation ni défécation, a été appliquée à toutes les plantes examinées. En outre, la technique avec fermentation, défécation et épuisement de l'extrait incorporé au sable, a été appliquée à un bon nombre de cas, soit pour déceler de très faibles quantités de cyclitol (ou vérifier son absence), soit pour obtenir plus rapidement une plus grande quantité de cyclitol pur.

1. *Conifères.* — La répartition du pinitol et du séquoyitol chez les Gymnospermes a déjà fait l'objet de plusieurs Notes [1]. Les compléments qui figurent ci-dessous s'appliquent à quelques espèces où la présence de ces composés n'avait pas été signalée, et en outre, aux rameaux ou cônes d'espèces dont les feuilles avaient déjà fourni du pinitol.

Le *d*-pinitol a été isolé des aiguilles de *Picea asperata* Mast., des tiges vertes feuillées de *Libocedrus decurrens* Torr., *Thuja gigantea* Nutt., *Cupressus lusitanica* Mill. var. *Benthami*, *Chamæcyparis pisifera* Endl. var. *filifera*, des rameaux de *Tsuga Sieboldii* Carr., *Pseudo-Larix Kæmpferi* Gord., *Sequoia gigantea* Torr., des épis d'étamines de *Cedrus Deodara* Loud., *Pinus nigra* Arn. var. *austriaca*, des cônes de *Picea asperata*, *P. mariana* B. S. P., *Tsuga Sieboldii*, *Larix europæa* DC., *Cedrus atlantica* Manetti, *Pinus Ayacahuite* Ehrenb., *P. montana* Mill., *P. Strobus* L. (rendements variables, parfois très faibles, en rapport avec l'état de maturation des cônes).

Le séquoyitol a été isolé des tiges vertes feuillées de *Sciadopitys verticillata* Sieb. et Zucc., *Juniperus chinensis* L. var. *Pfitzeriana*, *J. communis* L., *J. drupacea* Labill., des cônes de *Picea mariana*, *Tsuga Sieboldii*, *Pseudo-Tsuga Douglasii* Carr., *Larix europæa*, *Pinus Ayacahuite*, *P. Laricio* Poir. var. *corsicana*, *P. montana*, *P. Strobus*, *P. sylvestris* L. Identification : F 239°, concordance du spectre infrarouge avec celui du séquoyitol de *Sequoia sempervirens* [2]. Rendements très faibles, partout inférieurs à 0,02 pour 100 g sec.

Le pinitol et le séquoyitol coexistent dans les cônes de plusieurs espèces; ils caractérisent la biochimie des organes reproducteurs comme celle des organes végétatifs. Leur présence dans les cônes de Pinacées n'avait pas encore été signalée. Ces résultats ajoutent 4 nouvelles espèces (et une variété) de Conifères à pinitol, 13 nouvelles espèces à séquoyitol. Actuellement, chacun de ces deux cyclitols isomères a été rencontré dans 19 genres de Gymnospermes.

2. *Ulmacées.* — La liqueur acétonique d'épuisement d'une poudre de feuilles sèches de *Celtis occidentalis* ayant laissé déposer quelques cristaux de québrachitol, je me suis proposé de rechercher ce cyclitol chez d'autres espèces et genres de la même famille.

Les 19 Ulmacées examinées sont les suivantes : *Ulmus americana* L.,

U. campestris L., *U. fulva* Michx., *U. montana* With., *U. parvifolia* Jacq., *Celtis australis* L., *C. Biondii* Pampan., *C. Bungeana* Blume, *C. jessoensis* Koidz., *C. koraiensis* Nakai, *C. lævigata* Willd., *C. occidentalis* L., *C. pumila* Pursh, *C. p.* var. *georgiana* Sarg., *C. reticulata* Torr., *C. sinensis* Pers., *Pteroceltis Tatarinowii* Maxim., *Zelkova crenata* Spach, *Hemiptelea Davidii* Planch.

Le *l*-québrachitol a été isolé des feuilles de tous les *Celtis* et du *Pteroceltis* (soit 11 espèces et une variété). Les autres Ulmacées n'en ont pas fourni. Identification : F 193°, $[\alpha]_D - 80°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du québrachitol d'*Aspidosperma Quebracho* (2). Rendements faibles : maximum 0,11 pour *C. Bungeana.*

La présence de québrachitol chez les *Celtis* montre un point commun avec le *Cannabis sativa* L. qui en renferme également; d'ailleurs, certaines systématiques placent les Celtidées et Cannabinées dans la famille des Urticacées. Le saccharose a été isolé à l'état cristallisé des feuilles des 19 Ulmacées étudiées.

3. *Protéacées.* — La présence de québrachitol dans les feuilles de *Grevillea robusta* A. Cunn. (E. Bourquelot et A. Fichtenholz, 1912) et celles d'*Hakea laurina* R. Br. (E. Bourquelot et H. Hérissey, 1919) m'a incité à examiner le *Banksia integrifolia* L. f., arbre d'Australie cultivé dans les serres du Muséum, seule Protéacée que je pouvais avoir à ma disposition. Le québrachitol n'y a pas été trouvé; par contre, le *l*-bornésitol a été isolé de ses feuilles (Rdt 0,15 %) et de ses rameaux (0,03 %). Identification : F 205°, $[\alpha]_D - 32°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du *l*-bornésitol de *Lathyrus vernus* (2). La famille des Protéacées est la quatrième dans laquelle on signale le *l*-bornésitol. On peut présumer que les éthers méthyliques des inositols seront rencontrés chez d'autres Protéacées.

4. *Cistacées et familles voisines.* — La présence de pinitol chez les Cistacées m'a été révélée par une cristallisation observée dans la liqueur acétonique d'épuisement d'un *Helianthemum.* Il importait de rechercher ce cyclitol chez les plantes voisines.

Les 12 Cistacées examinées sont les suivantes : *Cistus laurifolius* L., *C. monspeliensis* L., *C. polymorphus* Willk., *C. purpureus* Lam., *C. salvifolius* L., *C. villosus* L., *Halimium umbellatum* Spach, *Helianthemum apenninum* Mill., *H. grandiflorum* Lam., *H. nummularium* Mill., *H. n.* var. *roseum* Schneid., *Fumana lævipes* Spach.

Le *d*-pinitol a été isolé des tiges vertes feuillées de l'*Halimium*, des quatre *Helianthemum* et de quelques hybrides horticoles. Les *Cistus* n'en ont pas fourni. Identification : F 186°, $[\alpha]_D + 65°$. Rendements faibles : maximum 0,30 pour *H. grandiflorum.* Le saccharose a été isolé de tous les *Cistus* étudiés.

La même recherche a été effectuée sur les feuilles (ou tiges feuillées)

des 25 espèces suivantes appartenant à des familles voisines des Cistacées et rangées comme elle dans le groupe des Pariétales (Engler) :

Actinidiacées : *Actinidia chinensis* Planch. — Théacées : *Camellia japonica* L.; *C. Sasanqua* Thunb.; *Visnea Mocanera* L. — Guttifères : *Hypericum elatum* Ait.; *H. patulum* Thunb.; *Androsæmum officinale* All. — Tamaricacées : *Tamarix gallica* L.; *T. juniperina* Bge; *T. odessana* Stev.; *Myricaria germanica* Desv. — Bixacées : *Bixa Orellana* L. — Violacées : *Hymenanthera crassifolia* Hook.; *Viola papilionacea* Pursh; *V. tricolor* L. — Flacourtiacées : *Hydnocarpus anthelminthicus* Pierre; *Kiggelaria africana* L.; *Flacourtia Rukam* Zoll. et Mor.; *Poliothyrsis sinensis* Oliv. — Stachyuracées : *Stachyurus præcox* Sieb. et Zucc. — Passifloracées : *Passiflora cærulea* L.; *P. edulis* Sims. — Loasacées : *Blumenbachia Hieronymi* Urb. — Datiscacées : *Datisca cannabina* L. — Bégoniacées : *Begonia semperflorens* L. et O.

Le pinitol n'a été rencontré dans aucune de ces plantes. Jusqu'à maintenant, chez les Pariétales, il est donc uniquement localisé dans les genres *Halimium* et *Helianthemum*.

Les feuilles, jeunes rameaux et écorces de rameaux âgés du *Kiggelaria africana* ont fourni une substance cristallisée identifiée au *d*-ononitol : F 173° (anhydre), $[\alpha]_D + 6°$, concordance du spectre infrarouge avec celui du *d*-ononitol d'*Ononis Natrix* (2) (Rdt 0,06 à 0,12 %). Le *d*-ononitol avait seulement été signalé chez quatre espèces de Légumineuses (*Ononis, Dolichos, Vigna*). Il est remarquable de le rencontrer chez une Flacourtiacée, famille très éloignée des Légumineuses.

En résumé, les cyclitols isomères suivants ont été isolés à l'état cristallisé : le *d*-pinitol chez les Conifères (*Libocedrus*, cônes de Pinacées) et les Cistacées (*Halimium* et *Helianthemum*), le *l*-québrachitol chez les Ulmacées (*Celtis* et *Pteroceltis*), le séquoyitol chez les Conifères (*Sciadopitys, Juniperus*, cônes de Pinacées), le *l*-bornésitol chez une Protéacée (*Banksia*), le *d*-ononitol chez une Flacourtiacée (*Kiggelaria*).

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 362; **236**, 1953, p. 317; **245**, 1957, p. 2377.

(2) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

PHYTOCHIMIE. — *De la nature chimique de la lignine, chez les Angiospermes et les Gymnospermes*. Note de M[me] **Marie-Thérèse Mazen-Papier**, présentée par M. René Souèges.

La réaction de Mäule permet de distinguer la lignine des Gymnospermes de celle des Angiospermes. On s'est efforcé de démontrer par chromatographie que l'apparition de vanilline et d'aldéhyde syringique à la suite de l'oxydation des tissus de jeunes plantes en voie de germination, correspond au moment où la réaction de Mäule se manifeste par une coloration rouge chez ces plantes.

Le terme de « lignine » qui a été utilisé dès le début du XIX[e] siècle par le célèbre botaniste Pyrame de Candolle, recouvre toujours une énigme. Les travaux nombreux effectués sur ce sujet et les remarquables progrès accomplis depuis quelques années dans la compréhension de la chimie de la lignine n'ont point encore éclairci tous les mystères.

En particulier, il n'existe que très peu d'informations sérieuses sur la nature chimique exacte des réactions colorées considérées comme spécifiques de la lignine par les botanistes.

L'une de ces réactions présente un intérêt particulier, c'est celle de Mäule qui permet de distinguer, dans les préparations histologiques, la lignine des Angiospermes de celle des Gymnospermes. Toutefois, la limite entre ces deux grands groupes de Phanérogames est loin d'être précise. Un certain nombre d'espèces (Gnétacées, quelques Angiospermes-Homoxylées) présentent des caractères botaniques (et sans doute histochimiques) intermédiaires entre ces deux groupes de plantes. En outre, pour une même plante, à quelque famille qu'elle appartienne, la complexité chimique de la lignine varie très sensiblement avec l'âge. Au cours de travaux précédents ([1]) il a été constaté que la lignification, chez les jeunes plantes en voie de germination, se développe de manière progressive. Si l'on suit ces étapes à l'aide de réactions colorées, on s'aperçoit que la réaction de Mäule ne devient positive (rouge pour les Angiospermes, brune pour les Gymnospermes) qu'au moment où la plante atteint un certain degré de développement (au bout de trois semaines environ pour le *Pisum sativum*).

D'autre part, Hibbert a fait remarquer que, à la suite d'une oxydation par le nitrobenzène alcalin, on obtient de l'aldéhyde syringique et de la vanilline à partir de la lignine d'Erable et seulement de la vanilline à partir de la lignine d'Épicéa. Cette constatation a conduit Towers et Gibbs ([2]) à suggérer que la réaction de Mäule, donnant une coloration rouge, est due à la présence du groupe syringile. Rapprochant ces faits, nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir si, au moment où la réaction de Mäule devient positive, on peut trouver dans le végétal soumis à l'oxydation, la présence d'aldéhyde syringique et de vanilline.

Dans ce but une série d'expériences a été entreprise sur de jeunes plantes de *Pisum* à divers stades de croissance, plantes qui ont été soumises à l'oxydation par le nitrobenzène alcalin. Les mélanges résultant de l'oxydation sont analysés par chromatographie sur papier. Les taches de référence sont constituées par une solution de vanilline du commerce et par le liquide résultant de l'oxydation par le nitrobenzène alcalin, de tissus de *Ligustrum vulgare*, plante riche en syringine, ceci afin de surmonter la difficulté qu'il y a à préparer artificiellement de l'aldéhyde syringique.

Les résultats de ces expériences ont montré que, au moins en ce qui concerne les jeunes plantes de *Pisum sativum*, les chromatogrammes ne révèlent pas trace d'aldéhyde syringique tant que la réaction de Mäule ne donne pas de coloration rouge (c'est-à-dire chez les plantes âgées de moins de trois semaines environ). Par contre, dans ce cas, on peut déceler la présence de vanilline.

Afin de confirmer plus complètement cette hypothèse, des travaux analogues ont été entrepris sur une série de plantes jeunes provenant de graines diverses. Parallèlement des recherches qualitatives sont en cours sur des espèces de Gnétacées, plantes dont la place dans la classification botanique est intermédiaire entre les Gymnospermes et les Angiospermes.

(1) M.-T. Mazen-Papier, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1953 (non publié); P. Nobécourt et M.-T. Papier, *Communication au 77e Congrès des Sociétés Savantes*,

(2) G. H. N. Towers et R. D. Gibbs, *Nature*, 172, no 4.366, 1953, p. 25-26.

Grenoble, 1952, p. 239-243; P. Nobécourt et M.-T. Mazen-Papier, 7e *Congrès de l'Association technique de l'Industrie de Papeterie*, Paris, 1953.

(*École française de Papeterie à Grenoble. Laboratoire de Micrographie.*)

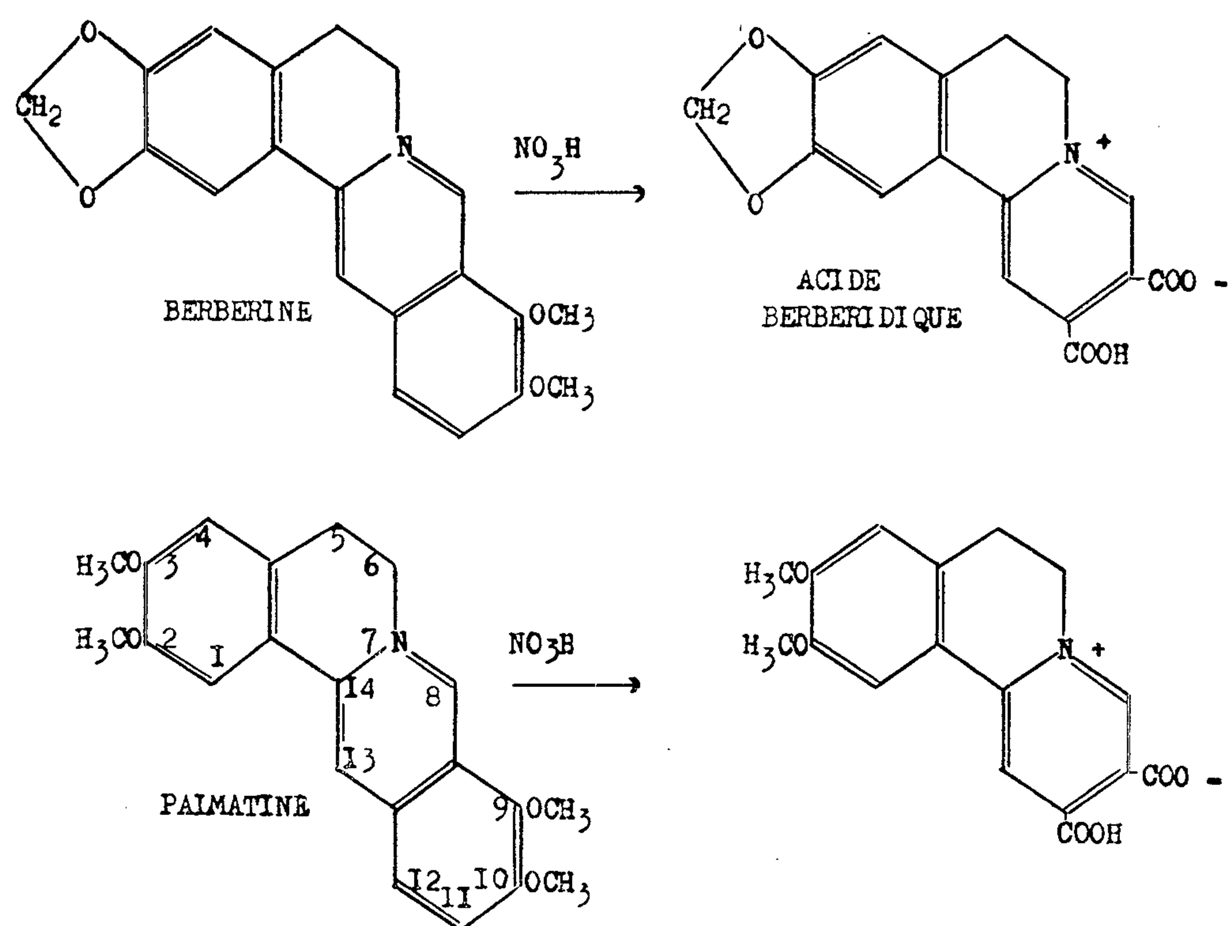
PHYTOCHIMIE. — *Sur les alcaloïdes du* Burasaia madagascariensis *D. C.*

Note de M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

Après avoir isolé à l'état de sels naturels les alcaloïdes du bois de *B. madagascariensis*. nous avons identifié ces alcaloïdes à ceux du Colombo (*Chasmanthera palmata* Bn.) : palmatine, columbamine, jatrorrhizine.

Dans une récente monographie sur les plantes médicinales de Madagascar, Pernet (1) a confirmé qu'on doit à Boiteau (2) d'avoir attiré l'attention sur le *B. madagascariensis*. Cependant, si Boiteau a pu isoler à partir de racines un alcaloïde « la burasaïne, voisine de la berbérine », il n'en a donné aucune description. De même, Davidson (3) a utilisé ultérieurement le terme « burasaïne » pour désigner un extrait alcaloïdique de composition imprécisée. Nous avons donc décrit dans une Note préliminaire, sous le

nom de « burasaïne », l'alcaloïde le plus abondant du bois de *B. madagascariensis*. Nous avions indiqué comment, à la suite d'une double extraction par les solvants neutres, la chromatographie sur alumine nous avait fourni trois fractions alcaloïdiques colorées, la principale étant constituée par le nitrate d'une base quaternaire tétraméthoxylée. D'après l'analyse du sel naturel et du picrate nous avions attribué à cette base la formule : $C_{21}H_{24}O_4N—OH$.



1. L'oxydation du nitrate naturel par l'acide nitrique dilué chaud fournit des cristaux brunâtres qui, après dissolution dans la potasse aqueuse et reprécipitation par un acide, se présentent sous forme de belles aiguilles dorées, F 255-257° (déc.), manifestant une vive fluorescence et répondant à la formule $C_{15}H_{17}O_6N$, calculé %, C 62,00; H 4,56; N 4,26; trouvé %, C 61,78; H 4,73; N 4,19. Cette substance possède deux groupes méthoxyles, OCH_3, calculé %, 18,7; trouvé %, 18,4, et une fonction acide dosable à froid; elle est l'homologue de l'acide berbéridique qui se prépare dans les mêmes conditions; on peut aussi lui attribuer une structure de bétaïne.

Les bétaïnes ainsi obtenues sont intéressantes pour l'étude analytique des alcaloïdes protoberbériques. En effet, à ce stade de dégradation, ceux-ci se différencient facilement par chromatographie sur papier; il suffit d'utiliser des solutions aqueuses d'électrolytes ([5]) très faiblement concentrées pour développer les chromatogrammes. De telles déterminations s'effectuent entièrement à l'échelle microanalytique lorsque l'oxydation est réalisée dans de petites ampoules scellées.

Le nitrate naturel conduit par hydrogénation à une base tertiaire

incolore, F 203-205°, dont le dérivé d'addition avec le sulfate neutre de méthyle correspond au méthyl sulfate de N-méthyl tétrahydropalmatine : $C_{21}H_{25}O_4N$ (CH_3)—SO_4CH_3, H_2O proposé par Chiaki [6] comme dérivé caractéristique de la palmatine.

Nous avons utilisé le perchlorate, F 261-263° (déc.), cristallisant anhydre, pour l'étude spectrale. Le spectre ultraviolet présente deux maximums vers 270, 248 mμ et trois minimums vers 250, 303, 382 mμ, caractéristiques du chromophore de la série de la berbérine. Finalement nous avons réalisé l'identification rigoureuse de la burasaïne avec la palmatine $C_{21}H_{22}O_4N$-OH, extraite du Colombo [7], par comparaison des spectres infrarouges.

2. En reprenant par l'acide acétique un résidu amorphe (deuxième fraction) nous avons obtenu 300 mg de cristaux jaunes (0,04 ‰ du bois sec), qui, après recristallisation dans l'éthanol et séchage à 105° sous vide répondent à la formule : $C_{21}H_{22}O_4N$—Cl, 1/2 H_2O, calculé %, C 63,63; H 5,81; N 3,52; Cl 8,98; trouvé %, C 63,37; H 6,02; N 3,78; Cl 8,8. La présence de quatre groupes méthoxyles [8], la chromatographie du produit d'oxydation nitrique et le point de fusion du picrate seul et en mélange montrent que cette deuxième fraction est constituée par du chlorure naturel de palmatine cristallisant avec 2 mol d'eau.

3. Un éluat acétone-éthanol 9/1, livre après concentration la troisième fraction (0,16 % du bois sec) qui se présente sous forme d'aiguilles rouge orange, F 200-202° (déc.), répondant après séchage à 105°, sous vide à la formule $C_{20}H_{20}O_4N$—Cl, calculé %, C 63,26; H 5,36; N 3,73; Cl 9,51, trouvé %, C 63,56; H 5,65; N 3,77; Cl 8,65.

La composition de la base est confirmée par l'analyse du picrate, F 219-220°, $C_{20}H_{20}O_4N$—$C_6H_2O_7N_3$, calculé %, C 55,12; H 3,89; N 9,86; trouvé %, C 55,04; H 3,94; N 9,84; et par celle du nitrate, F 229-231° (déc.), qui après séchage à 105° sous vide répond à la formule $C_{20}H_{20}O_4N$—NO_3, calculé %, C 60,00; H 5,00; N 6,97; trouvé %, C 59,79; H 5,30; N 7,03.

L'indice de méthoxyle déterminé sur le picrate correspond à trois groupes OCH_3; calculé %, OCH_3 16,4, trouvé %, 16,5.Pour une même série de chromatogrammes les R_f du produit d'oxydation nitrique sont peu différents de ceux de la bétaïne dérivée de la palmatine, mais ils leur sont systématiquement supérieurs, ce qui est l'indice d'une molécule moins substituée que dans ce dernier alcaloïde [5].

Dans le spectre ultraviolet on retrouve le chromophore de la série berbérique en milieu acide, par contre, en milieu basique on observe le déplacement de l'absorption maximum vers le visible. Le spectre infrarouge du perchlorate anhydre, F 283-284° (déc.), montre la présence d'une fonction phénol non substituée. Nous n'avons pu méthyler directement cette fonction, mais le traitement par le diazométhane de la base incolore obtenue

par hydrogénation : $C_{20}H_{23}O_4N$, F 222-224°, calculé %, C 70,38; H 6,75; N 4,11; trouvé %, C 70,22; H 6,96; N 4,28, nous conduit à la tétrahydropalmatine identifiée par son point de fusion (seule et en mélange) et par la détermination de l'indice de méthoxyle (calculé %, OCH_3 34,9; trouvé %, 34,7). La composition de la troisième fraction alcaloïdique correspond donc à celles des deux homologues monodéméthylés de la palmatine : la columbamine (OH en 3), et la jatrorrhizine (OH en 2). Les caractères des sels que nous avions préparés ne nous permettant pas d'identifier l'un ou l'autre isomère, nous avons repris minutieusement nos cristallisations. Nous avons alors constaté la présence de deux formes cristallines dans l'iodure et le perchlorate. Il ne nous a pas été possible de séparer ces fractions mais nous pouvons en déduire la présence d'un mélange de columbamine et de jatrorrhizine qui conduisent toutes deux à la tétrahydropalmatine.

(1) R. PERNET, *Mém. Inst. Sc. Madagascar,* B, III, 1957, p. 1-144.

(2) P BOITEAU, *Exposition des simples de Madagascar*, Emyrne, Tananarive, 1942.

(3) S. DAVIDSON, *East Afr. Med. J.*, 22, 1945, p. 145.

(4) A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 496.

(5) A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 725.

(6) CHIAKI TANI et coll., *Yakugaku Zasshi*, 77, 1957, p. 326.

(7) J. LE MEN, Travaux inédits.

(8) L'indice de méthoxyle a été déterminé sur le nitrate obtenu par double décomposition avec NO_3Ag lors du dosage de Cl^-, OCH_3, calculé %, 29,8; trouvé %, 28,5.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

AGRONOMIE. — *Horimologie industrielle de la banane. Oxygénisation et asphyxie contrôlées, éléments précieux des complexus de traitements.* Note de M. **ALEXANDRE TSALPATOUROS**, présentée par M. Roger Heim.

Les entrepositaires-mûrisseurs de bananes, pour tenir en laisse leurs fruits en fonction de la durée de conservation-maturation, supprimer les déchets imputables à leurs soins et prétendre au droit de créer leur propre label de qualité, doivent multiplier de plus en plus les éléments contrôlés de leurs complexus et choisir avec rigueur les périodes et les amplitudes de leurs alternances.

L'amélioration actuelle et future des conditions industrielles d'entreposage et de maturation de qualité, étant l'objet essentiel de nos recherches, nous avons été amenés (1) à choisir comme unité de matériel d'études le lot de régimes de bananes tel qu'il est arrimé dans l'espace clos et isolé de son entrepôt et baignant dans une ambiance à laquelle il est lié *in solidum* avec toute sa géométrie.

Notre préoccupation utilitaire nous amène aussi à préciser : que nous opérons au départ sur des lots concrets courants, placés approximativement dans leur contexte industriel, objectif, actuel, tels qu'ils sont et non pas tels qu'ils pourraient ou devraient être, et que les méthodes préconisées s'inspirent de simplicité et de facilité d'application, à prix de revient rentable, sans entraîner de perturbations majeures dans les habitudes acquises.

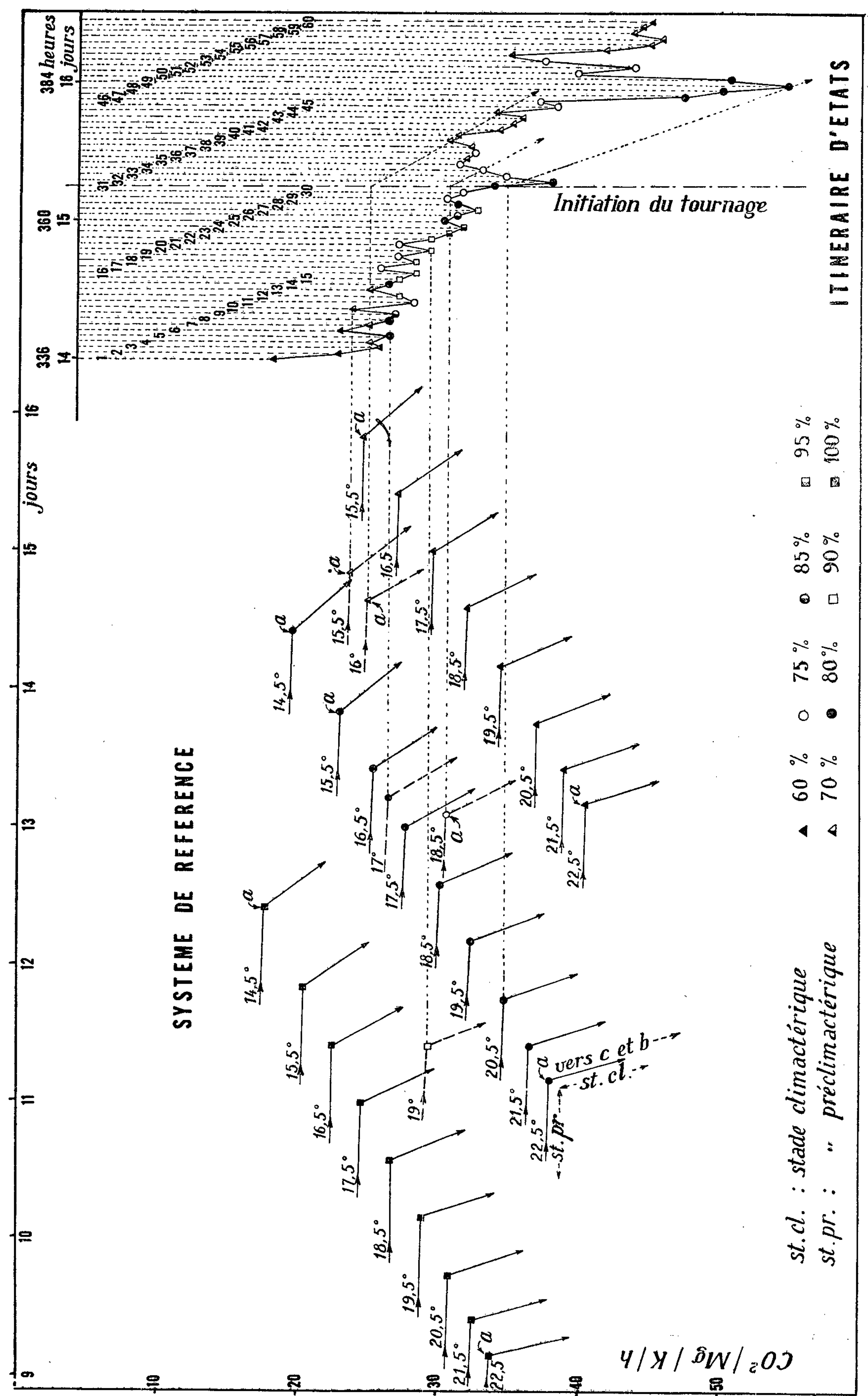
L'ambiance de l'entrepôt est rendue maniable de l'extérieur et nous sert tout à la fois de réseau de communications et de véhicule de transport des conditions imposées aux fruits.

Le lot ainsi défini est inconnu à son arrivée à l'entrepôt. En effet, outre que nous manquons absolument de critères fidèles pour le caractériser, nous constatons que la géométrie et la densité de son arrimage modulent et faussent toute prévision. Aussi, sommes-nous obligés, pour le connaître, de poser le diagnostic sitôt son introduction dans l'entrepôt et de le poursuivre aussi longtemps que nous le désirons tout en traitant puisqu'il est évident que tout traitement administré peut constituer une excitation diagnostique. Il suffit d'appliquer la méthode que nous avons déjà indiquée [2].

Oxygénisation et asphyxie. — Nous avons vu également [3] comment les inversions des traitements ou alternances intervenaient dans l'homogénéisation du lot et comment [1] la conjugaison des mêmes traitements en complexus composés d'actions concourantes contrôlées amélioraient la qualité du fruit mûri. Aux éléments concourants des complexus déjà signalés qui sont le rafraîchissement, la faible hygrométrie, le brassage de désionisation et de destruction des réseaux diénergiques, d'une part, et le réchauffement, la forte hygrométrie, l'immobilité, l'ionisation ménagée avec constitution de réseaux diénergiques par mouillage, d'autre part, nous avons constaté que nous pouvions conjuguer efficacement l'oxygénisation contrôlée et son inverse, l'asphyxie ménagée des ambiances.

Nous connaissons [4] les quantités de gaz carbonique émis en fonction de la durée de l'entreposage et de la température interne de l'entrepôt et nous constatons que si la densité d'arrimage est assez grande l'atmosphère interne devient vite asphyxique pour peu que nos besoins en chaleur et en ionisation nous obligent à maintenir les rampes de gaz allumées longtemps. Quelques heures, un jour tout au plus, suffisent pour cela.

Mais déjà, avant que l'atmosphère ne devienne presque complètement asphyxique, nous pouvons déceler la formation, pendant les périodes d'immobilité, de poches d'asphyxie localisée. Nous les combattons en augmentant la fréquence des inversions immobilité-brassage pour maintenir le lot en état d'homogénéité dynamique, sans évacuer le gaz carbonique, donc sans oxygéniser et sans stopper ainsi la formation généralisée de


SYSTEME DE REFERENCE
ITINERAIRE D'ETATS
Initiation du tournage
jours
384 heures
18 jours
vers c et b
st. cl.
st. pr.
CO^2/Mg/K/h
st. cl. : stade climactérique
st. pr. : " préclimactérique
60 %
70 %
75 %
80 %
85 %
90 %
95 %
100 %

potentiels d'oxydo-réduction que nous recherchons pour une maturation rapide. Dans ce cas donc, l'expérience montre que l'asphyxie *progressive*, uniforme, naturelle et même artificielle, se conjugue favorablement avec tous les complexus préclimactériques; et la *dégressive* naturelle, avec les climactériques. Au contraire, dans le cas de longue conservation-maturation, nous verrons que l'oxygénisation abondante s'impose jusqu'à l'état qui précède de quelques heures le tournage, où elle doit faire place à l'asphyxie pour être de nouveau administrée au cours du stade climactérique.

Itinéraire rapide. — Le graphique ci-avant représente un itinéraire synthétique de plusieurs lots, tous réputés très difficiles. Nous les avons arrimés de façon très dense et nous avons imposé le brassage aux états : 1 (température 14°), 3 (16°), 6 (15°), 10 (15,5°), 13 (16°), 17 (16,5°), 19 (17°), 21 (17°), 25 (18,5°), 29 (18,5°), 33 (19,5°), 36 (17,5°), 38 (17°), 39 (16°), 43 (17°), 44 (16°), 53 (16°), 54 (15,5°), 55 (16°), 59 (16,5°) et 60 (16°), pendant 1 h. Nous avons imposé l'immobilité aux points : 2 (15°), 9 (17,5°), 18 (18,5°), 20 (19°), 26 (19,5°), 28 (19°), 30 (19°), 35 (18°), 37 (18°), 40 (16,5°), 42 (17,5°), 45 (17°), et 52 (17°), pendant 1 h également. Puis nous avons imposé l'immobilité pendant 30 mn et le brassage pendant la demi-heure suivante aux points : 4 (16°) 5 (17°), 7 (16°), 8 (17°), 11 (17,5°), 12 (18°), 14 (17°), 15 (18°), 16 (18,5°), 22 (19°), 23 (20°), 24 (20,5°) 27 (20,5°), 31 (20°), 32 (20,5°), 41 (17°), 46 (18°), 47 (19°), 48 (20°), 49 (20,5°), 50 (19°), 56 (17°), 57 (17,5°) et 58 (17°); et enfin, 30 mn de brassage suivi de 30 mn d'immobilité aux points : 34 (18,5°) et 51 (18°). Par ailleurs, au stade préclimactérique, nous avons mouillé légèrement et surionisé en six points d'état de fin de brassage conjugué à une faible humidité; et nous avons oxygénisé aux seuls points 30, 31, 45, 48, 52, 56, 59 et 60; quant à tous les autres, nous avons imposé la semi-asphyxie progressive naturelle.

Une maturation de qualité remarquable était obtenue au bout de 60 h d'entreposage.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2404.
(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1746.
(3) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1334.
(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1218 et 2761.

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la prévision de la limite d'accumulation, dans le sol et dans les récoltes, d'éléments radioactifs de longue période apportés à régime constant.* Note de M. **Georges Barbier**, Mme **Fernand Huguet**, M. **Georges Michon** et Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Francis Perrin.

Si un élément radioactif de longue période, tel que le strontium 90 et le césium 137 — les seuls produits de fission de l'uranium 235 envisagés

ici — est apporté au sol de façon continue, à raison d'une quantité constante, a, par unité de temps, et par unité de surface de sol, et si la seule cause de déperdition de ce radioélément est sa décroissance spontanée, de coefficient λ, la quantité accumulée dans le sol, N, au temps t, varie selon la relation :

$$dN = (a - \lambda N)\, dt \qquad \text{ou} \qquad a - \lambda N = a(e^{-\lambda t})$$

si $N = 0$ à $t = 0$. N augmente en tendant vers la limite a/λ (pour t infini). Cette limite ne sera pas sensiblement différente en cas d'apports discontinus, à la condition que l'intervalle de temps séparant deux apports successifs soit suffisamment petit, de l'ordre de l'année pour les éléments étudiés, la variation en dents de scie pouvant alors être assimilée à une variation continue.

La limite réelle d'accumulation ne peut être qu'inférieure à cette valeur, en raison des pertes par prélèvements des récoltes et par infiltration. Nous admettrons que ces pertes sont proportionnelles à N, dans des conditions pédoclimatiques et culturales données, pour la raison suivante : les masses de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs susceptibles d'être apportées au sol (sans envisager ici le cas d'apport accidentel massif) sont négligeables vis-à-vis de la plus petite masse de strontium ou de césium naturels qui ait été jusqu'à présent dosée dans des sols, d'après la bibliographie ([1]), ([2]). En conséquence, la distribution de ces éléments ne sera pas modifiée, et les coefficients de partage de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs entre différentes phases doivent être indépendants de la quantité accumulée, une fois les équilibres de dilution isotopique atteints. Nous avons vérifié au laboratoire que la fraction restée en solution de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs ajoutés (sans entraîneur) est indépendante de leur quantité, même dans un sol préalablement lessivé par une solution Cl_2Ca, qui élimine partiellement le strontium ou le césium préexistants.

Par ailleurs, la fraction de ces radioéléments exportée annuellement par les récoltes a été petite vis-à-vis de leur taux annuel de décroissance, dans des expériences culturales poursuivies à la Station Agronomique d'Avignon dans les conditions de la pratique, et comportant l'irrigation de légumes au moyen d'une eau additionnée de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs, en sol doué d'un pouvoir absorbant moyen. Le prélèvement de ^{90}Sr par les parties exportées des trois récoltes successives de la première année (salades, haricots, choux-fleurs) a été inférieur à 1,2 ‰ de la quantité appliquée depuis le début jusqu'à chaque récolte, et celui de ^{137}Cs inférieur à 2,3 ‰, pour la moyenne de trois modes d'irrigation, sans large variation d'un mode à l'autre. La deuxième année, l'ensemble des salades et des gousses de haricots a exporté moins de 1 ‰ de ^{90}Sr et moins de 0,5 ‰ de ^{137}Cs, alors que λ égale 2,48 % par an pour le ^{90}Sr et 2,1

pour le ^{137}Cs. En outre, l'infiltration de ces éléments dans la couche superficielle de ce sol fortement irrigué a été lente, comme dans des expériences de percolation au laboratoire en sol moyennement argileux; le strontium et le césium se comportent à cet égard comme d'autres cations voisins.

En définitive, la moyenne annuelle des pertes peut être exprimée par un terme $-\varphi N$ s'ajoutant à $-\lambda N$, φ apparaissant peu important vis-à-vis de λ; la limite d'accumulation devient $a/(\lambda + \varphi)$. Néanmoins quelques années d'observation de l'infiltration des radioéléments dans le sol en place sont nécessaires pour préciser la valeur de φ. Il ne semble pas qu'il y ait de difficulté sérieuse à prévoir avec une certaine précision le taux d'accumulation de ^{90}Sr ou de ^{137}Cs, par rapport à l'apport moyen annuel supposé constant, dans des sols non sableux, à la limite ou au bout d'un temps donné.

Pour prévoir la marche de l'augmentation des radioéléments dans les récoltes en fonction de la quantité accumulée dans le sol, il semble indispensable de déterminer empiriquement, par des expériences culturales *in situ*, en terrains variés, avec cultures variées, la valeur d'un coefficient c défini comme suit :

$$c = \frac{\text{quantité de radioélément absorbée par unité de produit récolté}}{\text{quantité de radioélément dans l'unité de sol}}$$

en mètres carrés de sol par kilogramme de produit récolté, par exemple. Ce coefficient varie bien entendu selon le sol et les cultures. Ces expériences culturales devraient être poursuivies pendant un nombre d'années suffisant pour rendre homogène le mélange des radioéléments avec la couche labourée, et pour que les équilibres de leur rétention par les argiles des sols soient atteints, ce qui peut demander plusieurs années dans le sol en place, au moins pour le césium, qui est peu à peu fixé par le réseau cristallin des argiles illitiques.

Si la valeur mesurée de c se stabilise après quelques années, à la suite d'un apport initial unique, elle constituerait une base acceptable de prévision à plus long terme. La limite de la teneur en radioélément d'une denrée récoltée serait évaluée par l'expression : $ac/(\lambda + \varphi)$. Dans le cas de cultures irriguées, le rapport de la quantité de radioélément contenue dans 1 kg de denrée récoltée, à celle contenue en moyenne dans 1 l d'eau d'irrigation, serait, en désignant par d le débit annuel d'irrigation en litres par mètre carré, $cd/(\lambda + \varphi)$ à la limite.

Cette Note avait pour but de définir une méthode possible, et non d'apporter des résultats, nos expériences étant actuellement trop récentes et trop limitées.

(1) Pour Sr : J. M. Bowen et J. A. Dymond, *Proc. Roy. Soc. London*, 144, 1955, p. 355.

(2) Pour Cs : G. et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 553.

ZOOLOGIE. — *Premières recherches sur le polytypisme d'*Idotea baltica (*Pallas*) (*Isopode Valvifère*). Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

I. baltica tricuspidata Dahl et *I. basteri* Audouin maintenues en élevage, dans des conditions identiques, conservent leurs caractères distinctifs, qui ont donc une valeur systématique réelle. Cependant, ces deux formes donnent facilement des hybrides féconds qui, à l'analyse biométrique, se révèlent intermédiaires entre les parents. Elles doivent être considérées comme deux sous-espèces géographiques d'*I. baltica*.

Depuis sa première description par Pallas (1772) ([1]), *I. baltica* a été signalée en de nombreux points du globe (côtes atlantiques de l'Amérique, côtes de l'Europe occidentale, mer Baltique, Méditerranée, mer Caspienne, mer Noire, mer Rouge, côtes australiennes). Malgré cette distribution très vaste, *I. baltica* fut considérée comme une espèce monotypique jusqu'en 1916.

A cette date, Dahl ([2]) scinda *I. baltica* en deux formes, l'une typiquement baltique — *I. b. baltica* Dahl —, l'autre de la mer du Nord — *I. b. tricuspidata* Dahl.

Plus tard, Arcangeli (1926) ([3]), puis Amar (1951) ([4]) proposèrent d'interpréter comme une simple variété géographique d'*I. baltica*, l'Idotée méditerranéenne décrite sommairement par Audouin (1827) ([5]) sous le nom d'*I. basteri* Audouin, mais sans apporter à l'appui de cette assertion aucun argument réellement probant.

Dans le cadre de mes recherches sur le polychromatisme des Idotées, j'ai effectué des récoltes abondantes d'*I. basteri* à Marseille. La comparaison de ces exemplaires d'*I. basteri* avec ceux d'*I. b. tricuspidata* montre, comme l'a noté Dollfus (1895) ([6]), que ces deux formes diffèrent par les deux principaux caractères suivants :

1° les individus des populations naturelles d'*I. basteri* ont une taille moyenne d'environ 1/4 plus petite que ceux des populations naturelles d'*I. b. tricuspidata*;

2° la pointe médio-distale du pléotelson dépasse assez peu les angles latéro-postérieurs chez *I. basteri* tandis qu'elle les dépasse largement, à taille égale, chez *I. b. tricuspidata.*

Lorsqu'on élève, dans des conditions identiques, des *I. basteri* et des *I. b. tricuspidata*, la première de ces dissemblances s'atténue. Au contraire, la différence des longueurs de la pointe médio-distale du pléotelson demeure inchangée. Ce fait établit la validité de la différence systématique reconnue, en dehors de tout essai d'analyse, entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata.*

Afin de préciser cette observation, des mesures ont été faites. La croissance de la pointe médio-distale l a été étudiée en fonction de la longueur L

du pléotelson (schéma). Au total, 204 individus d'*I. basteri* et 165 d'*I. b. tricuspidata* ont été mesurés.

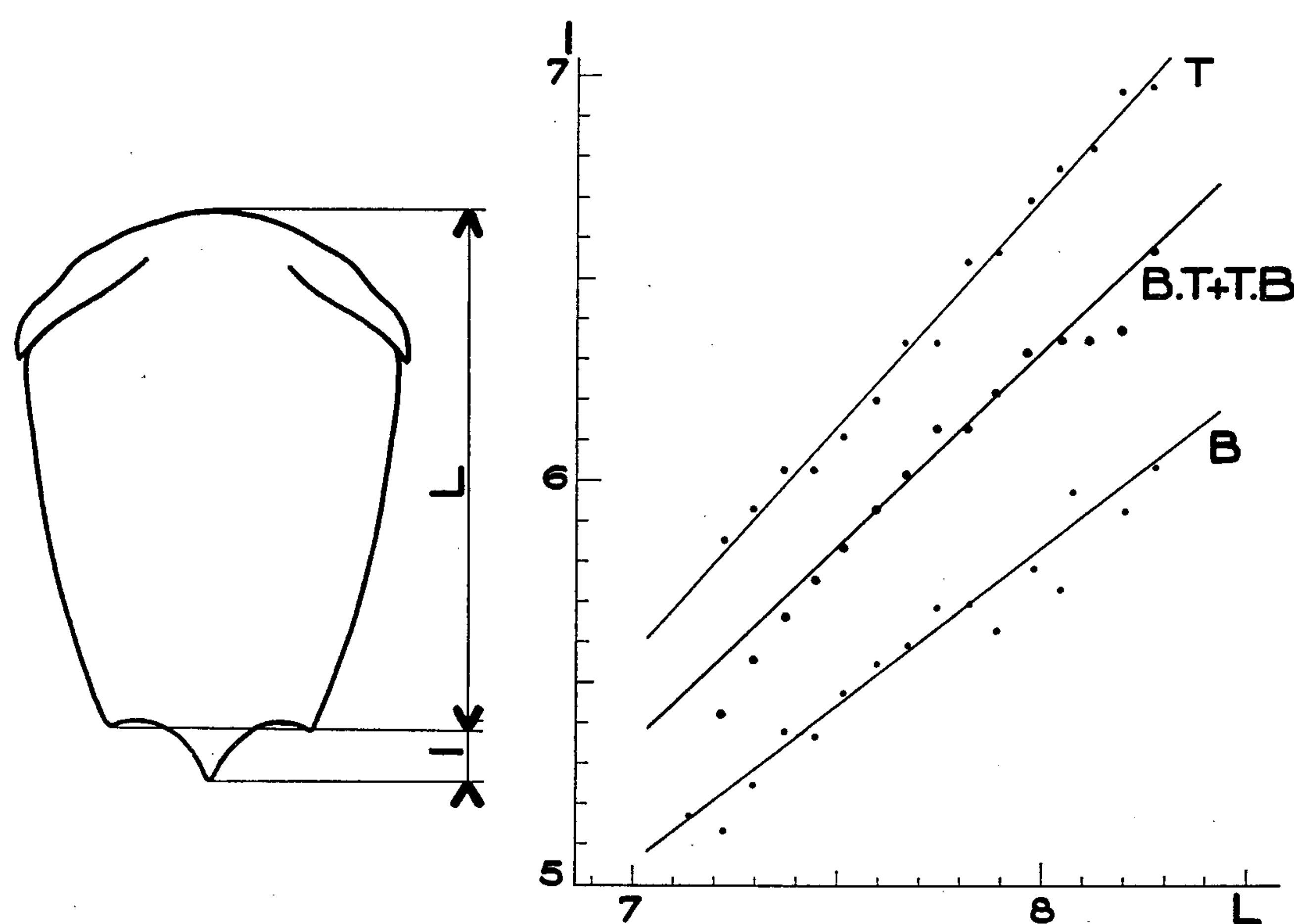
Les coefficients d'allométrie α et B, évalués par la méthode des moindres carrés, sont les suivants :

pour *I. basteri* :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 0,76_9 \pm 0,03_6, \qquad B \pm \sigma_B = -0,32_3 \pm 0,27_7;$$

pour *I. b. tricuspidata* :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 1,13_8 \pm 0,03_2, \qquad B \pm \sigma_B = -2,40_1 \pm 0,24_9.$$



Croissance relative de l en fonction de L, pour les mâles, chez les *I. b. tricuspidata* (T), les *I. basteri* (B) et leurs hybrides de première génération (B.T. et T.B.). Sur le schéma, définitions de l et de L.

L'observation sur le graphique des droites d'allométrie B et T relatives à *I. basteri* et *I. b. tricuspidata* et une application de la méthode de Reeve (1940) (7) montrent que les différences existant entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata*, pour le caractère considéré, sont significatives.

Malgré la garantie absolue qu'offrent les résultats précédents quant à une différence morphologique séparant *I. basteri* d'*I. b. tricuspidata*, le problème systématique reste posé de savoir si ce sont de bonnes espèces, comme l'a suggéré Audouin, ou des formes géographiques d'une même espèce, comme le pensent Arcangeli et Amar.

L'hybridation entre *I. basteri* et *I. b. tricuspidata* a été réalisée, au laboratoire, et réussit toujours. Il suffit pour cela d'isoler des ♀ vierges d'une forme avec des ♂ de l'autre forme. Les hybrides de première génération sont féconds entre eux et avec leurs parents. Je désignerai par B. T.

les hybrides issus du croisement ♀ *basteri* × ♂ *tricuspidata* et par T. B. ceux qui sont issus du croisement réciproque ♀ *tricuspidata* × ♂ *basteri*.

L'étude biométrique, pour l rapporté à L, des hybrides de F_1 a porté sur 168 B. T. et 115 T. B. Les droites d'allométrie tracées étant très voisines et leurs α respectifs ne présentant pas de différence significative, l'ensemble des hybrides B. T. et T. B. a été groupé en une population hybride unique dont les caractères biométriques sont les suivants :

$$\alpha \pm \sigma_\alpha = 0{,}97_1 \pm 0{,}03_1, \qquad B \pm \sigma_B = -1{,}44_8 \pm 0{,}24_5.$$

La valeur de α pour cette population hybride se situe entre les α correspondant aux populations parentes. Les hybrides, pour le caractère considéré, sont donc intermédiaires entre les parents.

La comparaison statistique des constantes d'équilibre pour chacune des formes parentes avec celle de la population hybride (B. T. + T. B.) montre qu'une différence de pente hautement significative existe entre les droites d'allométrie des hybrides et de chacune des Idotées parentes.

Les logarithmes des couples de mesures l et L qui correspondent aux individus de croisements de retour (hybrides de F_1 × *I. basteri* et hybrides de F_1 × *I. b. tricuspidata*) donnent deux nuages de points compris, pour le premier croisement, entre celui des hybrides et celui d'*I. basteri* et, pour le second, entre celui des hybrides et celui d'*I. b. tricuspidata*. Il n'existe donc pas de ségrégation simple des caractères parentaux dans les croisements de retour. La réalisation de la forme de l'extrémité distale du pléotelson est, par conséquent, sous la dépendance d'un système génique multifactoriel. L'identité statistique des hybrides B. T. et T. B. permet de conclure que ces systèmes géniques sont autosomiques.

On voit donc que si des différences morphologiques, peu importantes mais héréditaires, séparent *I. basteri* d'*I. b. tricuspidata*, ces deux formes donnent, cependant, au laboratoire des hybrides féconds. Nous sommes ainsi amenés, en toute rigueur, à interpréter *I. basteri*, forme méditerranéenne, comme une sous-espèce géographique d'*I. baltica*.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est donc démontré qu'*I. baltica* comprend au moins deux sous-espèces : *I. b. basteri* Audouin (côtes méditerranéennes de France, d'Italie et d'Afrique du Nord) et *I. b. tricuspidata* Dahl (tout le littoral de la mer du Nord et les côtes françaises jusqu'à la frontière espagnole).

Il faut attendre les résultats d'une analyse en cours, relative à la forme de la mer Baltique signalée par Dahl, et à une petite forme des étangs du Roussillon pour pouvoir se prononcer plus définitivement sur l'importance du polytypisme d'*I. baltica*.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Specilegia Zoologica*, **1**, IX, Berolini, 1772.

(2) *Die Asseln oder Isopoden Deutschlands*, Iena, 1916.
(3) *Atti. Soc. Ital. Milano*, **68**, 1925, p. 4.
(4) *Thèse*, Université de Paris, 1951.
(5) *Planches de Savigny, Description de l'Égypte*, **22**, 1827.
(6) *Feuille Jeunes Naturalistes*, **291**, 1895.
(7) *Proc. Zool. Soc. London*, **110**, 1940.

(*Faculté des Sciences de Caen
et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

ZOOLOGIE. — *Ecto-parasitisme et absence de migration chez* Chthamalophilus delagei *J. Bocquet-Védrine, Cirripède parasite des Chthamales.* Note de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, présentée par M. Louis Fage.

Chthamalophilus delagei, parasite de *Chthamalus stellatus*, tout en présentant de réelles ressemblances avec les Rhizocéphales classiques, s'en écarte par son ecto-parasitisme, et par son développement s'effectuant sans migration au point où la cypris s'est fixée sur l'hôte.

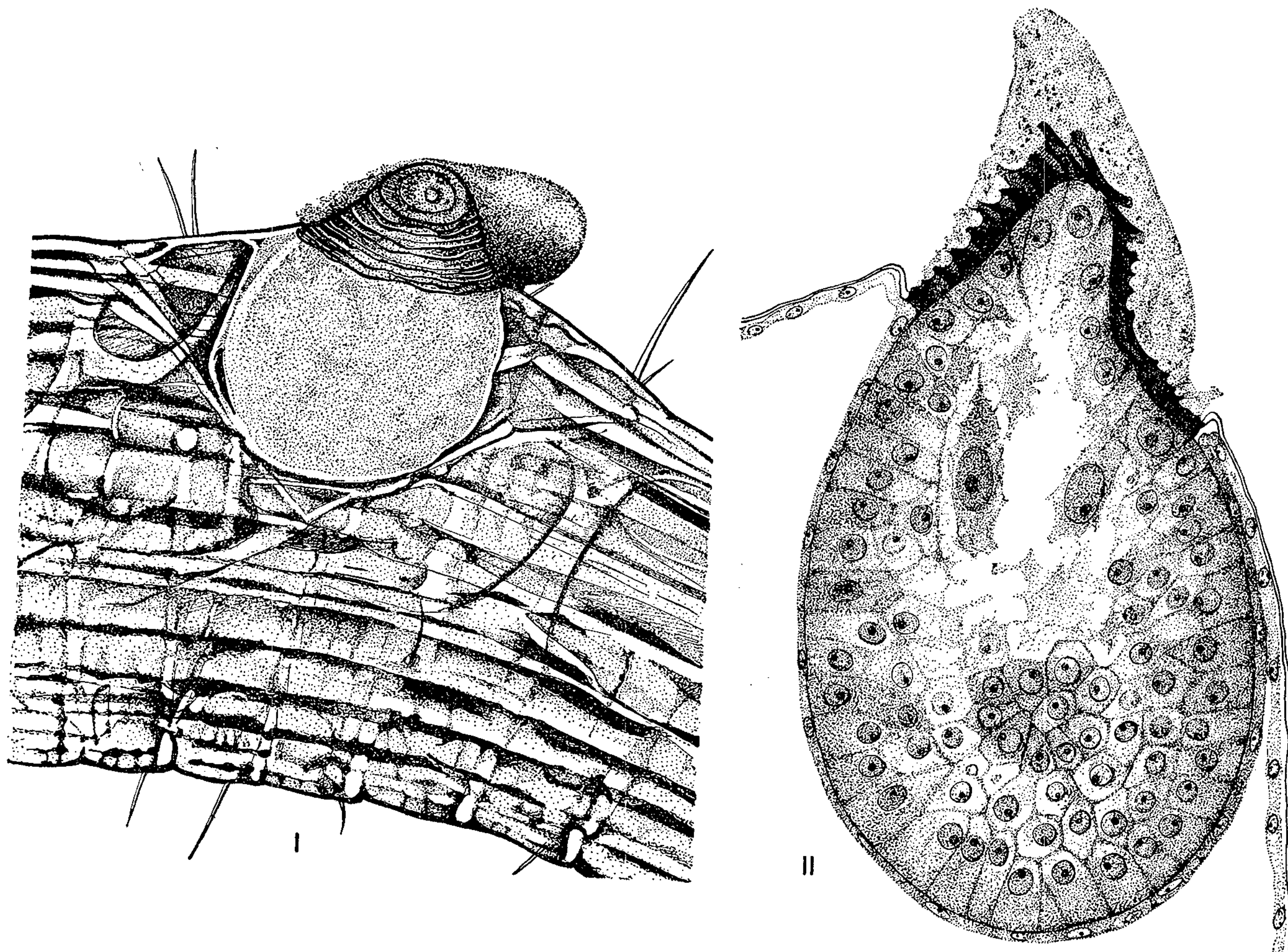
En raison de ses caractères larvaires et de sa morphologie, notamment du type d'organisation de son sac extérieur, le *Chthamalophilus delagei*, parasite du Cirripède *Chthamalus stellatus*, a été rangé jusqu'ici (1), (2), sans réserve explicite, parmi les Rhizocéphales. Cependant, l'absence manifeste de toute racine lui conférait dès l'abord un caractère très singulier, seulement réalisé chez *Duplorbis*, genre d'ailleurs insuffisamment connu et souvent placé en *incertæ sedis* au voisinage des Rhizocéphales.

Des recherches extensives poursuivies sur *Chthamalophilus*, en vue d'obtenir les différents stades du développement et de déterminer les relations existant entre le parasite et son hôte, m'ont permis de reconnaître deux faits nouveaux : malgré les apparences, *Chthamalophilus* est un parasite externe; cet ecto-parasite n'effectue aucune migration à l'intérieur de son hôte et se développe au point précis où la cypris dont il dérive s'est fixée sur le Chthamale.

L'implantation expérimentale des cypris n'a pu encore être obtenue, mais les arguments qui étayent ces conclusions résultent d'un examen minutieux de multiples coupes sériées pratiquées dans une centaine de Chthamales parasités portant, en dehors de parasites adultes, une gamme très complète des stades de développement du *Chthamalophilus*. Les plus petits parasites ainsi observés dépassaient à peine les dimensions de la cypris; ils se présentaient déjà sous l'aspect d'une masse ovoïde dépourvue de toute trace d'appendices.

Quel que soit le stade examiné, depuis le plus jeune jusqu'à l'adulte ayant complètement développé son sac extérieur, la masse, apparemment interne, est entièrement enveloppée par une formation épithéliale, en conti-

nuité parfaite avec l'épithélium sous-cuticulaire de l'hôte, qui s'invagine et se trouve progressivement refoulé. Le *Chthamalophilus* ainsi logé dans cette sorte de crypte qu'il s'est modelée, prend l'apparence d'un parasite interne alors qu'il demeure morphologiquement externe par rapport au Chthamale. Un tel épithélium, appartenant à l'hôte et entourant le para-



Chthamalophilus delagei, stades jeunes, entièrement infères, avec opercule recouvert d'un capuchon bactérien.
I. Parasite *in toto*, fixé sur le pénis d'un Chthamale (localisation exceptionnelle), vu par transparence au travers des tissus de l'hôte dont il a refoulé les fibres musculaires.
II. Parasite coupé suivant son grand axe (longueur suivant cet axe : 122 μ); l'épithélium de l'hôte, invaginé, entoure le parasite qui montre déjà la différenciation d'un nucleus.

site, n'a jamais été signalé ni autour des racines, ni autour de la masse où se différencie le nucleus, chez les Rhizocéphales, qui sont d'indiscutables endoparasites.

Afin d'éviter toute confusion de langage, je propose de qualifier d'*infère*, chez *Chthamalophilus*, la région enveloppée par l'épithélium de l'hôte et apparemment interne, qui correspond, avant la sortie du sac extérieur, à la totalité du parasite et qui, après la formation de ce sac extérieur, représente la partie d'ancrage, trophique, du parasite. Les mots « infère et extérieur » peuvent en gros être tenus pour analogues aux adjectifs « interne et externe » du vocabulaire classique relatif à la Sacculine.

La crypte où se trouve logé le *Chthamalophilus* jeune, entièrement infère, est obturée par un opercule apparaissant à la loupe binoculaire comme un disque jaunâtre, strié concentriquement. Les coupes montrent que cet opercule est conique, et qu'il est constitué d'anneaux successifs, de formation d'autant plus récente qu'ils sont plus marginaux, prenant au Mallory la même coloration que l'épicuticule. De multiples observations, qui seront détaillées ultérieurement, me conduisent à penser que cet opercule, toujours présent au-dessus des parasites même les plus petits, qu'il permet d'ailleurs de déceler, est sécrété par l'hôte. C'est sous l'opercule que se différencie très précocement le nucleus, sans qu'une cavité périsomatique apparaisse à un stade quelconque. Un tel dispositif operculaire ne se retrouve, à ma connaissance, chez aucun Rhizocéphale.

On voit que le *Chthamalophilus* infère se trouve emprisonné dès ses plus jeunes stades, entre l'épithélium du Chthamale et une formation exo-squelettique (l'opercule), sécrétée par ce dernier. Il devient dès lors difficile d'admettre qu'il passe par un stade interne pour redevenir secondairement ectoparasite dans des conditions aussi singulières. Outre qu'il ne subsiste aucune trace d'effraction au niveau de l'épithélium de l'hôte, les relations topographiques du parasite et de son hôte deviendraient incompréhensibles. D'ailleurs, malgré toute l'attention que j'ai portée à la recherche de stades internes, je n'en ai jamais observés.

D'autre part, l'absence de stade interne et de migration serait de nature à expliquer l'absence de racines chez *Chthamalophilus*. Enfin, une infestation de caractère ectoparasitaire, qui n'entraînerait aucune réaction d'immunité, permettrait d'expliquer le taux exceptionnellement élevé des infestations multiples que révèle l'étude des populations de Chthamales parasitées.

Les observations précédentes montrent que *Chthamalophilus*, tout en présentant, par certains traits de son organisation, une indiscutable parenté avec les Rhizocéphales, s'écarte nettement de ces derniers par son parasitisme qui nous apparaît entièrement externe et sans phase migratrice; elles imposent, de ce fait, un remaniement partiel de la classification des Cirripèdes parasites, remaniement qui sera proposé et discuté dans une prochaine Publication.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1545.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 484.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENTOMOLOGIE. — *Influence de la température et de l'insolation sur la migration des Bruches du haricot* (Acanthoscelides obsoletus *Say.*) *dans la nature*. Note de MM. **Jean Arnoux, Vincent Labeyrie** et **Pierre Maison**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La migration des Bruches dans les champs nécessite une température élevée et une insolation suffisante. Une formule de régression a pu être établie. Ces exigences écologiques peuvent expliquer l'absence d'attaques dans le Nord-Ouest de la France.

La contamination des cultures de haricots par *Acanthoscelides obsoletus* Say est provoquée essentiellement par des insectes ayant évolué depuis la récolte, dans les réserves de grains contenues dans les greniers.

Pour rechercher les facteurs réglant l'intensité de cette migration des adultes vers les champs, un sac de 50 kg de grains contaminés a été déposé en mars 1954, à la Station de Zoologie agricole de Pont-de-la-Maye, dans une cabane obscure munie d'une ouverture unique de 50 cm^2 sur laquelle était fixée une nasse. Les adultes contenus dans la nasse ont été comptés chaque soir. De très grandes différences, de l'ordre de 1 à 10, ont été observées fréquemment entre deux journées consécutives. Afin de déterminer les causes de ces variations, les captures quotidiennes ont été comparées en fonction de la température maximum et de la durée de l'insolation enregistrées au cours de la journée.

Les comptages postérieurs au 30 juin n'ont pas été utilisés, la diminution observée dans l'intensité des sorties à partir de cette date étant due à l'épuisement de la population du sac. L'action de ce facteur a été rendue négligeable pendant la période antérieure, en procédant à des analyses séparées pour chaque quinzaine.

Celles-ci ont porté sur l'observation simultanée pendant trois périodes consécutives de 15 jours (du 15 mai au 30 juin) de trois variables : y, nombre de Bruches sorties; x, durée de l'incubation; w, température maximum.

Les analyses de régressions simples et multiples, pour chacune des périodes et pour l'ensemble, sont données ci-dessous :

	Régressions simples.		
Période.	Insolation x.	Température maximum w.	Régression double.
15 au 31 mai.	$y = 78,04x - 162$	$y = 75,26w - 1139$	$y = 39,28x + 47,94w - 842$
1 au 15 juin.	$y = 31,23x + 155$	$y = 113,27w - 2194$	$y = 19,75x + 107,62w - 2192$
16 au 30 juin.	$y = 77,84x - 110$	$y = 114,61w - 2278$	$y = 28,65x + 87,66w - 1851$
15 mai au 30 juin.	$y = 64,27x - 45$	$y - 77,29w - 1320$	$y = 26,78x + 59,90w - 1118$

La régression de w est toujours très hautement significative.

La signification de la régression de x est moins élevée. Cette régression devient même non significative pour la première quinzaine de juin.

En calculant la régression double, on voit par ailleurs que la régression de x n'est significative, après ajustement de celle de w, que pour l'ensemble de la période d'observation.

L'équation de régression la plus vraisemblable est donc :

$$y = 26{,}78x + 59{,}90w - 118,$$

ce qui signifie que pour chaque augmentation de 1° C de la température maximum (à insolation constante), le nombre de Bruches sorties dans la journée augmente de 60 et pour chaque augmentation de 1 h de la durée d'insolation (à température constante), le nombre de Bruches sorties augmente de 27. Cependant ce dernier chiffre a une variance plus élevée et la réponse à une augmentation de la durée d'insolation est donc moins précise que celle provoquée par une élévation de la température.

Si l'on ne tient pas compte de la durée d'insolation, l'équation de régression devient :

$$y = 77{,}29w - 1\,320,$$

l'augmentation des sorties de Bruches par degré est donc de 77.

La différence avec le chiffre de 60 de la régression double provient de la liaison entre les facteurs température et insolation.

Valeurs des sorties de Bruches (y) *calculées à partir de la formule de régression double.*

$$y = 26{,}75x + 59{,}90w - 118.$$

Température (°C).	Nombre d'heures d'insolation (x). 0.	2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	16.
12	–	–	–	–	–	–	–	–	29
14	–	–	–	–	–	–	41	95	149
16	–	–	–	1	54	108	161	215	269
18	–	14	67	121	174	228	281	335	389
20	80	134	187	241	294	348	401	455	509
22	200	254	307	361	414	468	521	575	629
24	320	374	427	481	534	588	641	695	749
26	440	494	547	601	654	708	761	815	869
28	560	614	667	721	774	828	881	935	989
30	680	734	787	841	894	948	1 001	1 055	1 109

Le rôle primordial joué par la température s'explique non seulement par l'importance de la thermocinèse chez A. *obsoletus*, mais par son action parallèle sur l'éclosion même des adultes.

Il est remarquable que ces actions cumulatives de la température ne parviennent pas à masquer l'effet de la durée de l'insolation. Cette influence

est à rapprocher de celle de l'intensité de l'insolation, sur le choix du lieu de ponte de cet insecte dans les cultures d'haricots associées au maïs (1).

L'importance des facteurs mis en évidence confirme leur rôle dans l'éthologie des adultes de la Bruche du Haricot et par suite dans la délimitation de son aire de nocivité (2).

(1) V. LABEYRIE et P. MAISON, *C. R. Acad. Agr.*, 40, 1954, p. 733-736.

(2) V. LABEYRIE, *C. R. Acad. Agr.*, 43, 1955, p. 590-593.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, I. N. R. A.*)

CYTOLOGIE. — *Quelques particularités de l'ultrastructure d'*Opalina ranarum (*Protozoa, Flagellata*). Note (*) de Mme **CÉCILE NOIROT-TIMOTHÉE**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Sur le corps ovoïde et aplati d'*Opalina ranarum*, parasite du rectum de *Discoglossus pictus* ou de *Rana temporaria*, les flagelles sont implantés suivant des lignes sensiblement longitudinales séparées par de hauts et étroits *replis* de la pellicule (50 mμ d'épaisseur et 700 mμ de hauteur). Ces replis (*r.p.*, *pl.* I, II et III) s'étendent sans discontinuité d'une extrémité à l'autre du corps et se fusionnent lorsque celui-ci se rétrécit. Leur nombre peut varier de 1 à 20 entre deux lignes de flagelles, il est le plus souvent de 8 à 12. Chaque repli renferme un cytoplasme apparemment dépourvu de structure et une rangée axiale de fibrilles longitudinales, de structure tubulaire (cortex plus dense aux électrons que le centre) et mesurant environ 170 Å de diamètre. La fibre la plus interne court au niveau de la base des replis pelliculaires, ou parfois légèrement à l'intérieur du cytoplasme cortical; d'après Blanckart (1), elle serait reliée à ses homologues des replis voisins par l'intermédiaire d'un réseau fibrillaire peut-être neuromoteur, mais nous n'avons jamais observé une telle organisation, dont les photographies de l'auteur allemand n'apportent d'ailleurs pas une preuve bien convaincante.

Les flagelles sont séparés les uns des autres par de petits bourrelets transversaux réunissant les deux replis pelliculaires qui bordent la ligne de flagelles. Ces bourrelets renferment un cytoplasme qui est en continuité avec celui des replis mais on n'y distingue pas de formations fibrillaires; ils mesurent environ 250 mμ de hauteur. Ainsi se trouve délimitée une série de petits alvéoles d'où émergent les flagelles (*pl.* II, *fig.* 1).

Flagelles et blépharoplastes possèdent l'ultrastructure bien connue et désormais classique. De la base des blépharoplastes se détachent latéralement de courtes *fibres*, déjà observées par Pitelka (2) (*f.c.*, *pl.* II, *fig.* 1). Leur ensemble constitue une chaîne discontinue parallèle à la ligne des

blépharoplastes et qui correspond vraisemblablement à la « cinétodesme » de Chatton et Brachon [3].

Sous la pellicule, le cytoplasme est organisé d'une manière concentrique. Bien que les différentes couches ne soient pas séparées par des limites nettes, comme cela s'observe par exemple chez certains Ciliés [4], on reconnaît aisément trois zones possédant chacune une texture et des organites particuliers; ce sont : la région corticale, l'ectoplasme et l'endoplasme.

La *région corticale* montre toute une série d'inclusions dont la disposition apparaît très nettement sur les coupes tangentielles (*pl.* II); les plus caractéristiques sont des petits corps bacillaires, régulièrement alignés suivant des stries équidistantes, tendues entre deux lignes flagellaires contiguës, à la manière des barreaux d'une échelle. On distingue parfois à l'intérieur de ces corps bacillaires une ligne axiale plus sombre. Alternant avec les stries, on trouve, au moins dans la région la plus périphérique, des rangées de petites vésicules. Enfin les files de bâtonnets sont parfois bordées de chaque côté par une ligne fibreuse très fine.

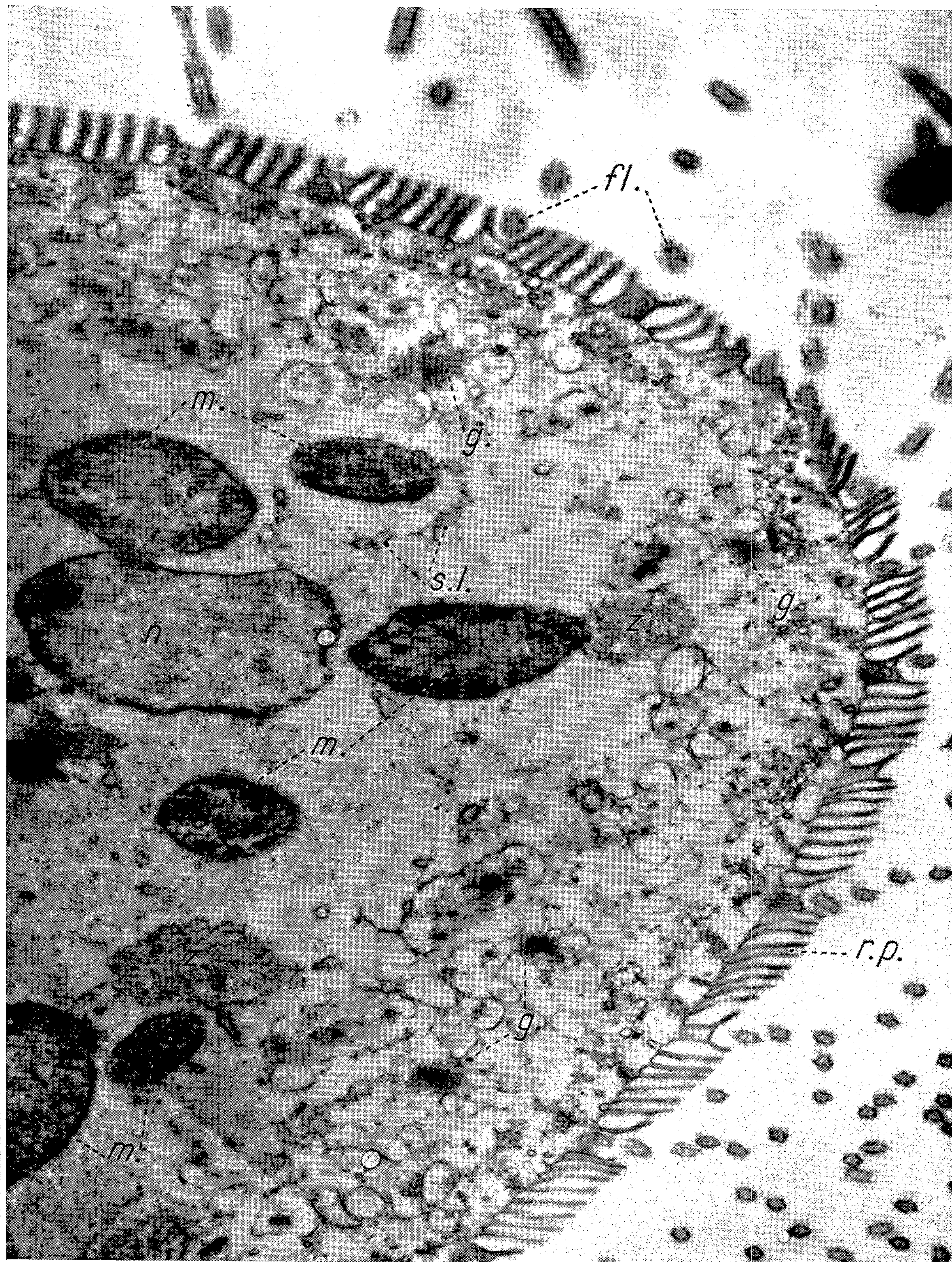
L'ectoplasme renferme : 1° de nombreuses inclusions, de taille variable, et qui sont peut-être des sortes de vacuoles; et 2° un très grand nombre de *dictyosomes* ou corps de Golgi (*g, pl.* I et III) disposés en une ou deux strates parallèles à la surface du corps. Chaque dictyosome est constitué typiquement par un empilement de saccules aux extrémités renflées et par un cortège de petites vésicules; l'ensemble des saccules affecte fréquemment une forme en croissant dans la concavité duquel se trouvent quelques vacuoles représentant la substance chromophobe.

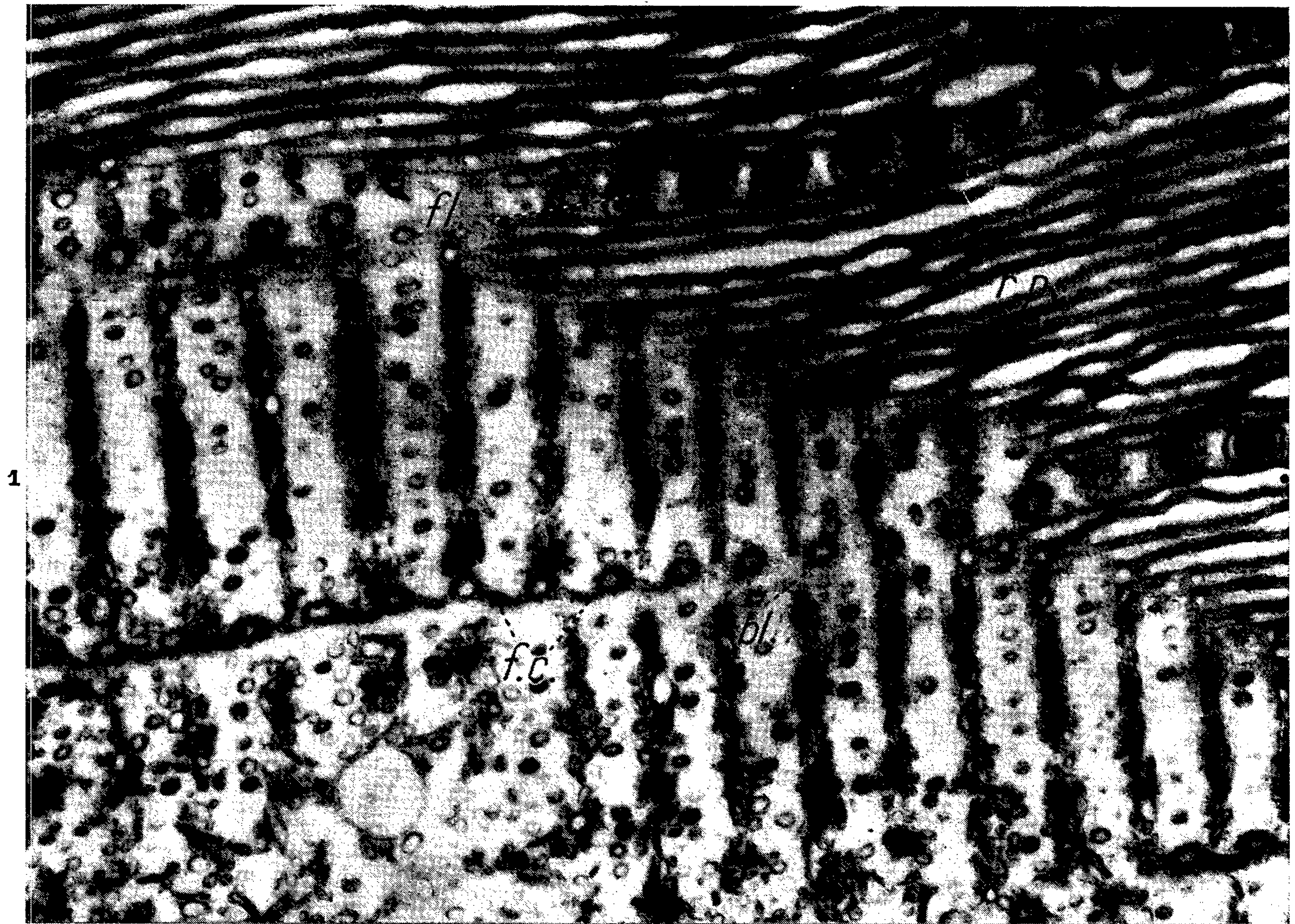
L'endoplasme contient de grandes inclusions aux contours parfois irréguliers mais le plus souvent circulaires (2 μ de diamètre en moyenne); elles sont limitées par une membrane double et renferment une multitude de très fins tubules, ce qui autorise à les considérer comme des *mitochondries* (*m, pl.* I et IV). Elles semblent correspondre aux inclusions connues sous le nom de « corps de Zeller » ou « sphérules endoplasmiques » dont on ignorait jusqu'à présent la valeur exacte [5].

On trouve également dans l'endoplasme les noyaux (*n, pl.* I) avec leurs nucléoles appliqués contre la membrane, quelques saccules d'ergastoplasme (*s.l., pl.* I et IV) et enfin des nuages de très petites vésicules (*x, pl.* I et IV) dont la signification nous échappe.

En terminant, nous voudrions insister sur deux aspects particuliers de l'ultrastructure d'*Opalina ranarum* : 1° les replis de la pellicule, qui rappellent dans une certaine mesure l'épicyte des Grégarines [6], augmentent considérablement la surface du corps, donc les possibilités d'échange avec le milieu extérieur; chez les Opalines, comme chez les Grégarines, il y a donc une adaptation certaine de la structure au mode d'alimentation par osmotrophie; 2° l'appareil de Golgi présente un développement consi-

PLANCHE I.





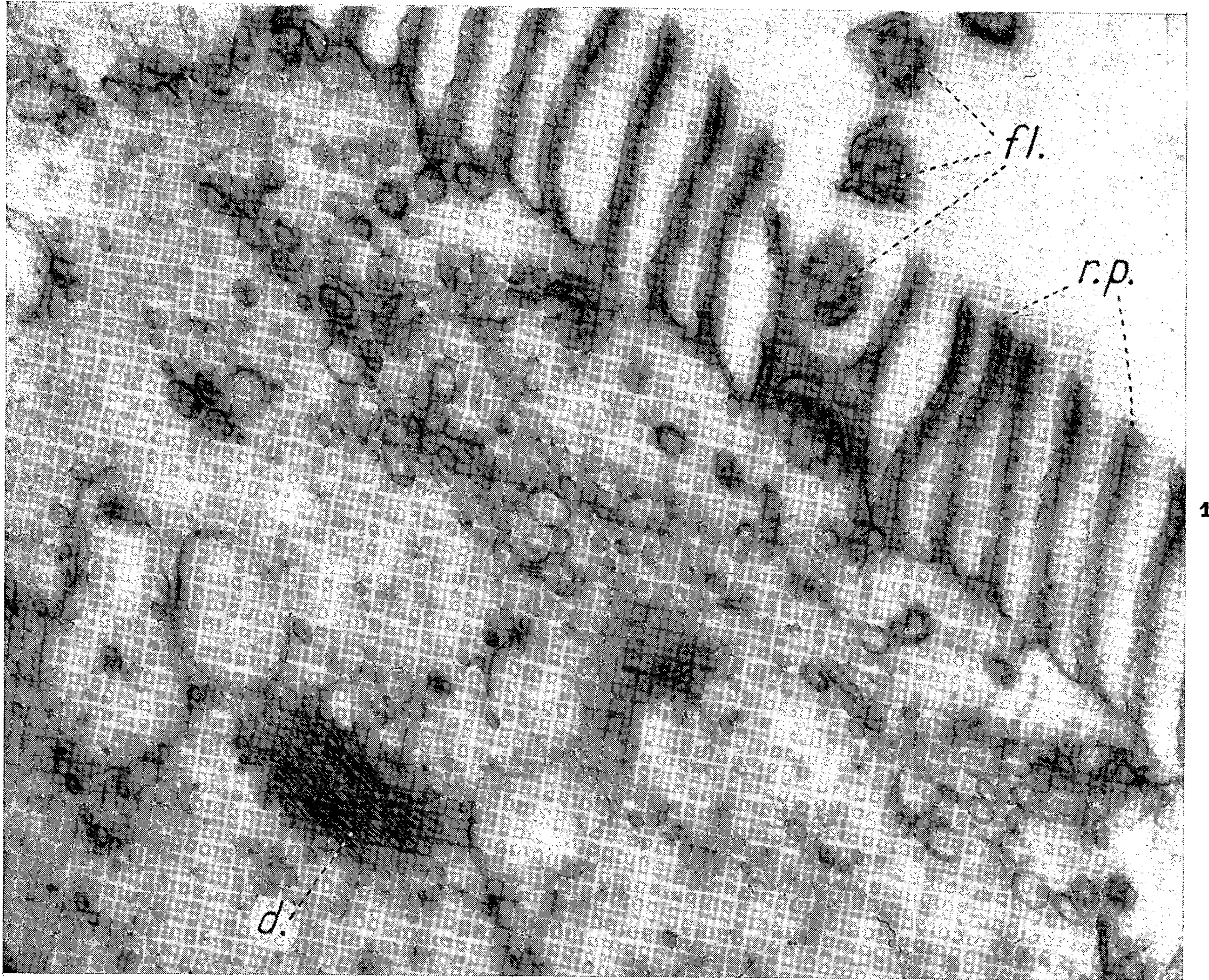
1



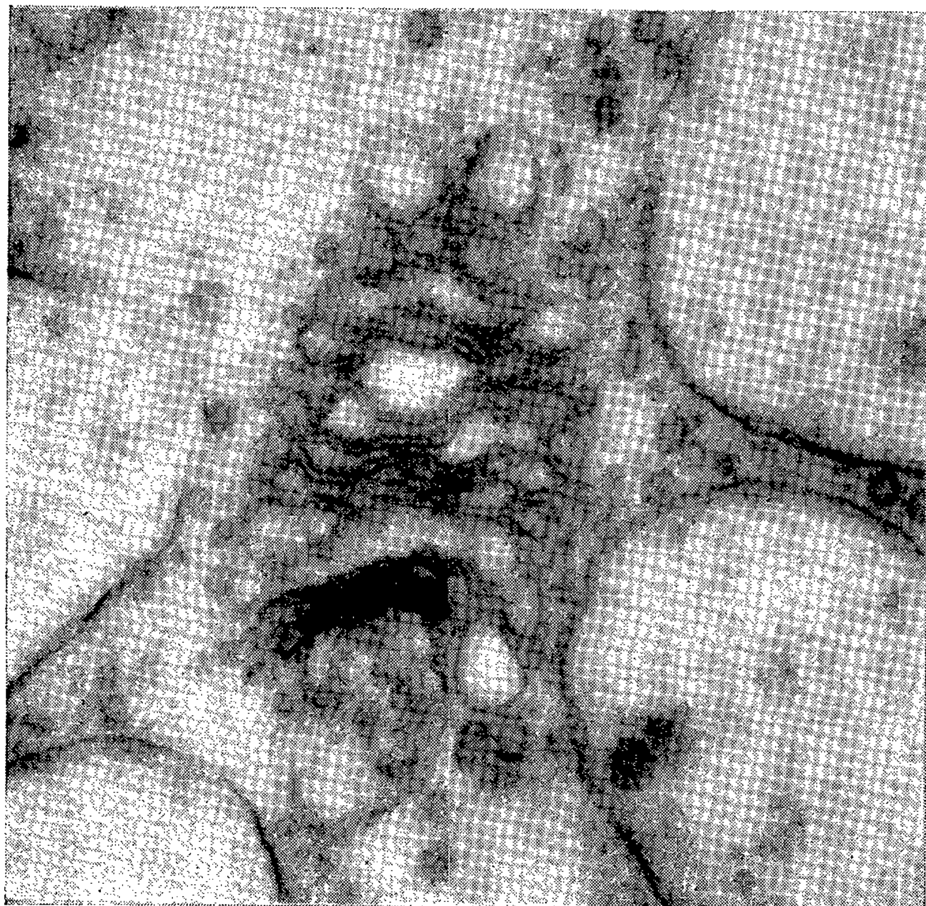
2

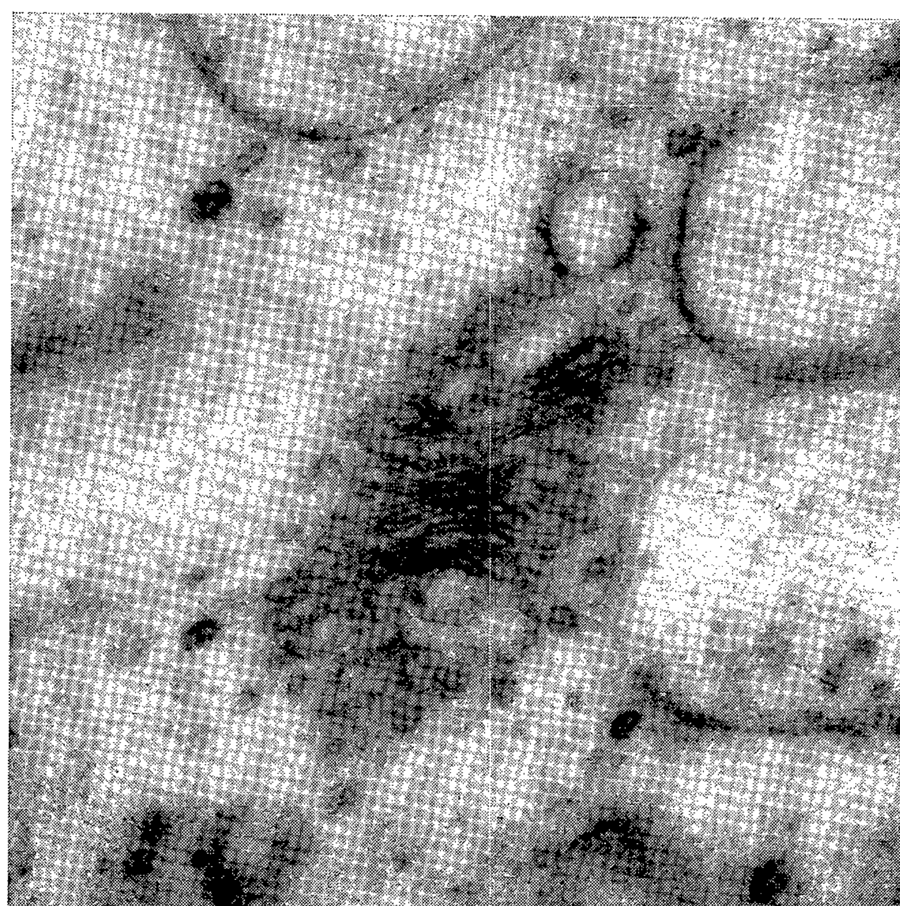


3



1

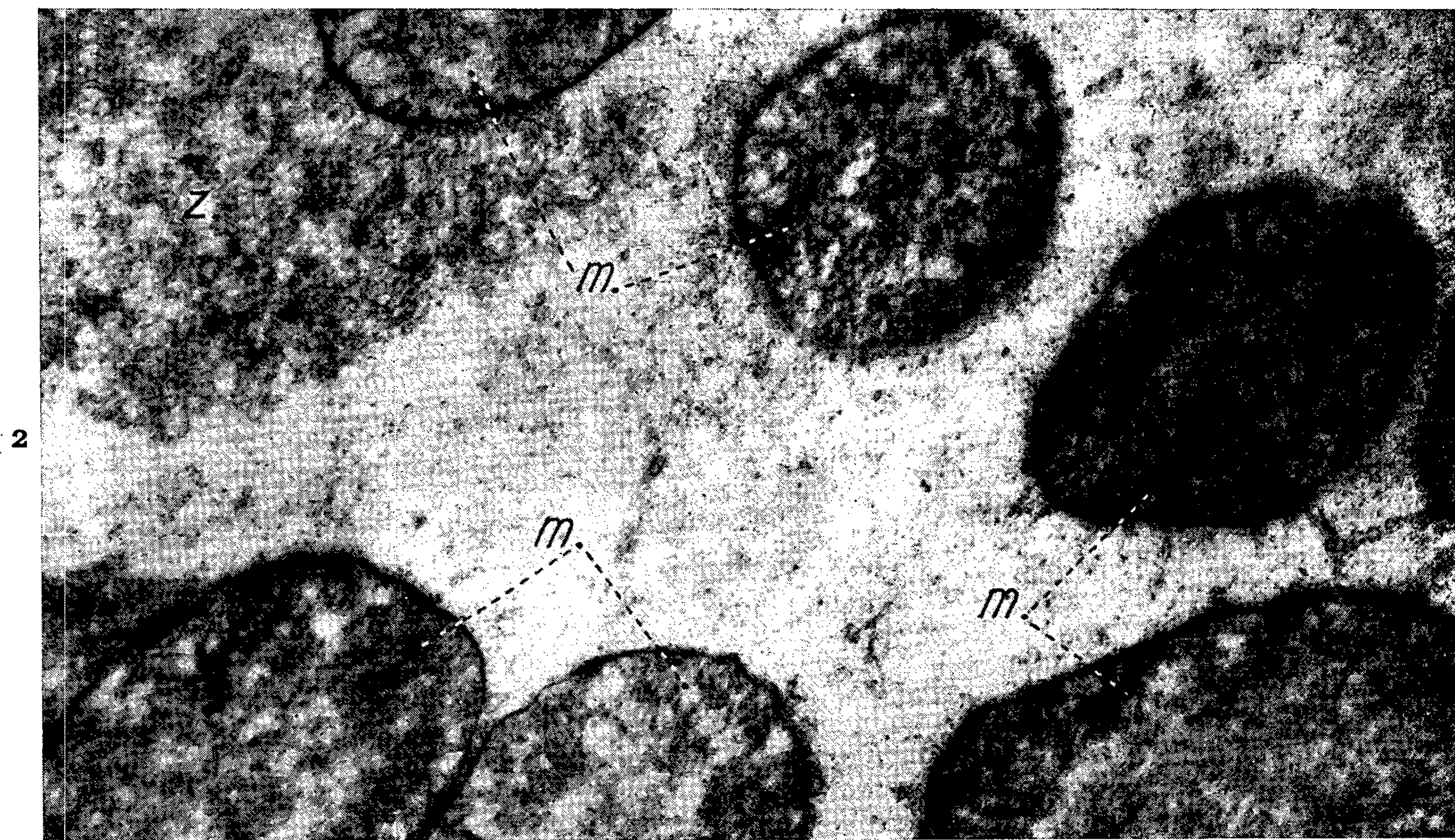

2


3

1



2



dérable, ce qui, à notre avis, constitue l'une des caractéristiques des Flagellés, et confirme que la place des Opalines se trouve bien, non pas parmi les Ciliés comme on l'a longtemps pensé, mais parmi les Flagellés.

LÉGENDES DES PLANCHES.

Coupes d'*Opalina ranarum*, parasites de *Discoglossus pictus* ou de *Rana temporaria*. Fixation au tétroxyde d'osmium tamponné suivant Palade. Microscopes électroniques RCA EMU 3A et 3B.

Planche I. — Sur cette photographie, on peut observer l'organisation générale d'une Opaline et la répartition des inclusions cytoplasmiques. Le corps est limité par une pellicule qui forme de hauts et étroits replis (*r. p.*) entre les lignes de flagelles (*fl*). Dans l'ectoplasme alvéolaire se trouvent quelques dictyosomes (*g*) situés à distance régulière de la limite du corps; dans l'endoplasme on note un noyau (*n*), de grosses mitochondries (*m*), des nuages de petites vésicules (*x*) et quelques saccules d'ergastoplasme (*s. l.*) (× 12 000; grossissement direct : 4 800).

Planche II. — Coupes tangentielles de la zone corticale sur lesquelles on distingue les replis de la pellicule (*r. p.*), les lignes de flagelles (*fl*) ou de blépharoplastes (*bl*) et les fibres cinétodesmiennes (*f. c.*). Des petits corps bacillaires, très nets sur les figures 2 et 3, forment des stries équidistantes perpendiculaires aux lignes de blépharoplastes; entre ces stries apparaissent des rangées de petites vésicules. Fig. 1 : × 20 000 (grossissement direct : 8 000); Fig. 2 et 3 : × 52 500 (grossissement direct : 21 000).

Planche III. — Fig. 1 : Sur cette coupe sensiblement perpendiculaire à une ligne de flagelles (*fl*), on peut distinguer quelques fibrilles à l'intérieur des replis de la pellicule (*r. p.*). Dans l'ectoplasme se trouve un dictyosome typique (*g*) formé par un empilement de saccules dont les extrémités donnent naissance par pincement à de petites vésicules (× 37 500; grossissement direct : 15 000). Les figures 2 et 3 représentent deux autres coupes de corps de Golgi (× 50 000; grossissement direct : 20 000).

Planche IV. — Coupes à travers l'endoplasme sur lesquelles apparaissent plusieurs mitochondries (*m*) contenant de très nombreux et très fins tubules. Dans leur voisinage on trouve des nuages de petites vésicules (*x*) et des saccules d'ergastoplasme (*s. l.*). Fig. 1 : × 25 000 (grossissement direct : 10 000). Fig. 2 : × 20 000 (grossissement direct : 8 000).

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) *Z. wissensch. Mikr.*, 63, 1957, p. 276-287.

(2) *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 423-432.

(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 713.

(4) C. NOIROT-TIMOTHÉE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 692.

(5) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I, fasc. 1.

(6) J. THÉODORIDÈS, *XVth International Congress of Zoology*, 1958.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE. — *Évolution des gonoductes (canaux de Wolff et de Muller) chez l'embryon femelle de Desman* (Galemys pyrenaicus *K.*). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

L'état bisexué est caractérisé chez l'embryon de Mammifère par la présence des canaux de Wolff et de Muller. Chez l'embryon femelle, les canaux de Wolff régressent mais les injections d'hormones androgènes provoquent chez les fœtus femelles leur persistance et leur développement. Ceci a été observé par l'administration d'androgènes chez le Macaque ([1]), le Cobaye ([2]), le Rat ([3]), la Souris ([4]), l'Opossum ([5]), le Lapin ([6]) et le Hérisson ([7]). C'est donc un fait général pour les intersexués expérimentaux.

Chez la Taupe, les canaux de Wolff existent chez la plupart des nouveau-nés normaux. Si ce caractère comme l'a souligné Godet ([8]) est celui des intersexués expérimentaux, il ne saurait constituer à lui seul une preuve d'ambisexualité. Chez le Desman, en effet, on ne trouve chez les embryons près du terme que des tronçons céphaliques et caudaux, mais l'évolution de ces gonoductes et leur état final sont nettement en rapport avec les mouvements morphogénétiques liés à la masculinisation du tractus et du tubercule génital.

Précisons l'évolution générale des canaux de Muller et de Wolff ainsi que celle des ébauches des glandes de Cowper qui leur est parallèle. Nous l'avons résumée dans le schéma ci-contre.

Au stade 13-14 mm (A), les canaux de Wolff et de Muller s'insèrent directement par effraction et simultanément sur la paroi dorsale du sinus au niveau du massif prostatique et de l'arc pelvien. Les bourgeons des glandes de Cowper partent du sinus au-dessous de la fourche des corps caverneux. Au stade 20 mm (B), ces canaux s'insèrent sur le sinus à la base du cordon sinusaire dorsal qui entre en contact avec le cordon périnéal. L'insertion se fait au niveau des corps caverneux. Les bourgeons de Cowper partent latéralement de l'extrémité caudale du cordon sinusaire peu avant le point de contact avec la portion périnéale. *Ils ne sont donc plus fixés sur le sinus.* Au stade 25 mm (C), les canaux de Muller à lumière unique se fixent *directement* sur l'extrémité céphalique du cordon encore rattaché au sinus. Les canaux de Wolff se fixent légèrement plus caudalement sur le sinus. Il y a donc à ce stade *décalage et différence de point de fixation.* Au stade 27-28 mm (D), le cordon sinusaire s'est pratiquement détaché et le canal de Muller est dans le prolongement du cordon. Les canaux de Wolff ne sont plus représentés que par leur partie crâniale et caudale. La situation de leur partie caudale est remarquable : ils s'appuient dorsalement sur l'extrémité caudale du cordon sinusaire et presque perpendiculairement

viennent s'insérer au centre de la paroi dorsale du sinus. Au stade 30-31 mm (E), près du terme, il n'y a plus aucun rapport entre le sinus et le cordon génital, ce dernier comme nous l'avons indiqué précédemment [9] comprend une portion mullérienne, une portion sinusaire et une portion périnéale. Les parties caudales des canaux de Wolff se situent sur un petit

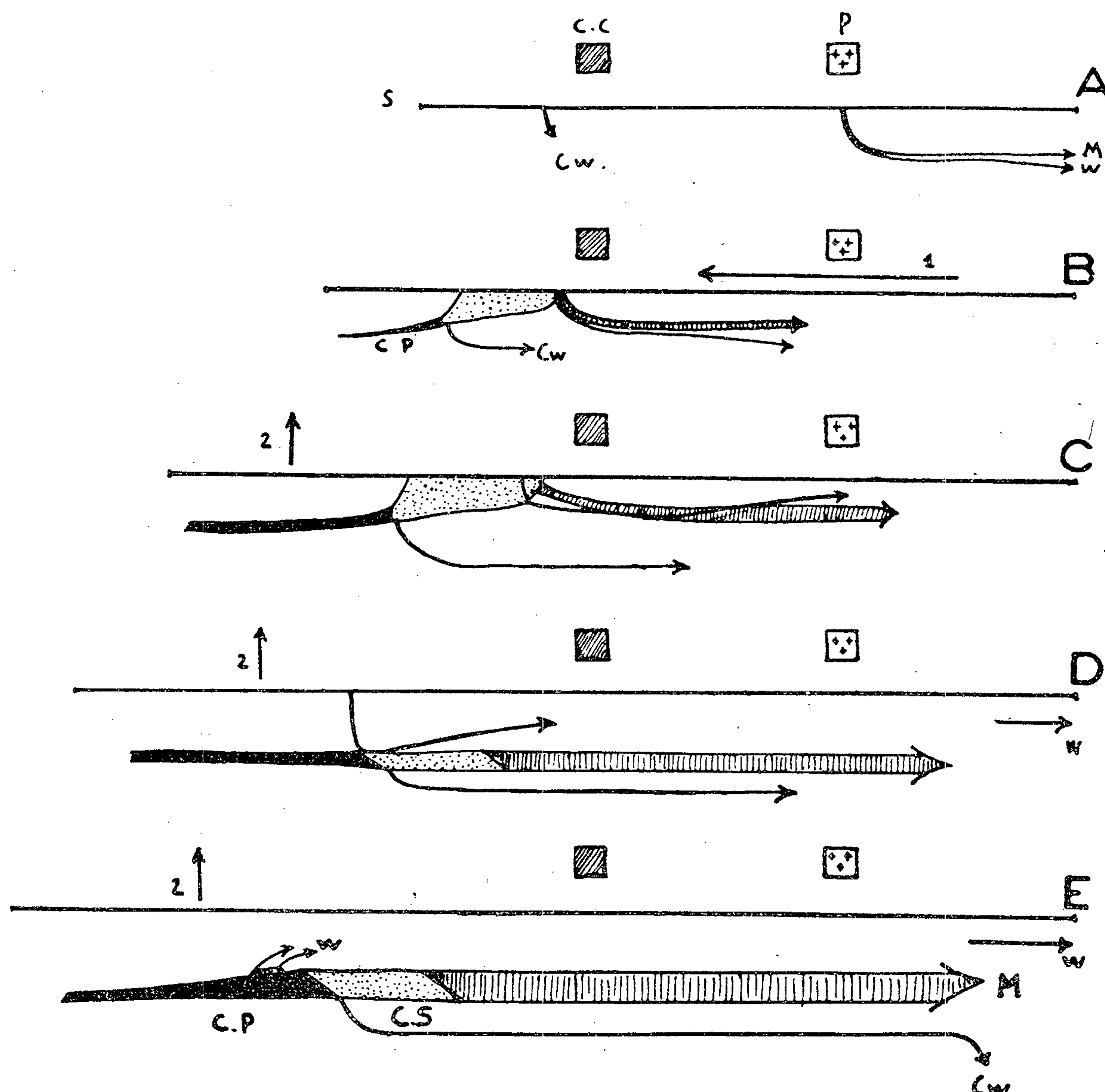


Tableau schématique de l'évolution des gonoductes. M, canaux de Muller; W, canaux de Wolff; Cw, glandes de Cowper; C. C, corps caverneux; P, arc pelvien; Flèche 1, translation cranio-caudale; Flèche 2, translation dorso-ventrale; B. P, cordon périnéal; C. S, cordon sinusaire vaginal. Les glandes de Cowper (Cw) ont été représentées à chaque stade par leur longueur totale.

socle de cellules sinusaires *accolé* à la paroi ventrale et au centre du cordon périnéal. La partie extrême des canaux qui reliait le cordon génital au cordon sinusaire n'existe plus. Le point de départ de l'ébauche des glandes de Cowper se situe à la limite dorsale du cordon périnéal et sinusaire.

On constate donc que :

a. si les canaux de Muller subissent dans l'ensemble une évolution analogue à celle des autres Mammifères, les canaux de Wolff présentent une évolution *très particulière*; de leur position crâniale de départ (au

niveau prostatique), ils se trouvent finalement dans une position caudale extrême; d'une part en arrière du canal de Muller, du cordon vaginal et des glandes de Cowper, d'autre part *accolés* à la portion périnéale d'origine ectodermique dont la formation est, comme nous l'avons dit, spécifique des Talpidés ([9]).

b. Les rapports des gonoductes sont totalement différents chez la Taupe et le Desman. Chez la Taupe comme Godet l'a montré le transfert crânio-caudal n'affecte pas les rapports de ces canaux. Les canaux de Wolff sont *toujours en position crâniale* par rapport aux canaux de Muller doubles.

c. Les ébauches des glandes de Cowper primitivement fixées sur le sinus se trouvent finalement sur le cordon sinusaire dorsal et à la limite dorsale du cordon périnéal et sinusaire, ceci explique la position qu'occupent ces glandes chez l'adulte ([10]).

Il y a donc deux mouvements morphogénétiques importants (déjà bien mis en évidence par Godet chez la Taupe) :

— une translation crânio-caudale des parois sinusaires dorsales qui aboutissent au déplacement crânio-caudal des gonoductes (flèche 1).

— une translation dorso-ventrale du sinus postérieur (flèche 2) sous l'action du mésenchyme sexuel responsable de la masculinisation du tubercule génital (qui est très poussée chez le Desman).

Ces actions masculinisantes (inhibées chez la Taupe par l'action des œstrogènes) ne favorisent-elles pas *indirectement* l'individualisation du cordon vaginal (plus précoce chez le Desman) et la régression des canaux de Wolff (involution de la partie médiane, décrochage du point de fixation sur le sinus, glissement des résidus dans la zone périnéale) ? Ceci tend à montrer que l'intersexualité naturelle d'une espèce ne doit pas être uniquement appréciée par la présence ou l'absence d'un seul caractère mais sur l'évolution globale des différentes ébauches soumises à l'action inductrice hétérologue. La compétition entre l'action *chronologiquement* réglée des substances inductrices mâles et femelles d'une part, et les *sensibilités différentielles* d'autre part des différents territoires qui les subissent réalise une *réaction d'équilibre* qui se traduit par une morphogenèse génitale *spécifique*. La notion d'*intersexualité spécifique* développée par Godet ([11]) nous paraît traduire exactement l'ensemble de ces phénomènes.

En résumé, l'évolution des canaux de Wolff et de Muller se réalise au cours de l'embryogenèse génitale femelle du Desman suivant un *mode spécifique* étroitement lié au degré d'intersexualité de l'espèce.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) V. Dantchakoff, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 84, 1950, p. 311-340.

([2]) V. Dantchakoff, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 71, 1937, p. 269-327.

([3]) R. R. Greene, *Biol. Symposia*, 9, 1942, p. 105-124.

([4]) A. Raynaud, *Act. Scien. Indust.*, nos 925-926, 1942, p. 1-436.
([5]) R. K. Burns, *Biol. Symposia*, 9, 1942, p. 125-146.
([6]) A. Jost, *Ann. Endocri.* 3, 1942, p. 121-124.
([7]) J. Mombaerts, *Arch. Biol.*, 55, 1944, p. 393-554.
([8]) R. Godet, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 88, 1949, p. 25-111.
([9]) A. Peyre, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1903.
([10]) A. Peyre, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 80, 1955, p. 132-138.
([11]) R. Godet, *Année Biol.*, 28, 1952, p. 47-56.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action du lactose sur la morphologie et la composition de l'os. Comparaison avec l'action connue de la vitamine* D, *en régimes déséquilibrés par excès ou par défaut de calcium.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait que des régimes déséquilibrés par excès ou par défaut de calcium causent, chez le jeune Rat, des perturbations de la morphologie et de la composition de l'os. Le lactose ne tend à prévenir ces perturbations que si le régime renferme très peu de calcium, alors que la vitamine D s'oppose aux effets des deux types de déséquilibre.

En 1926, Bergeim signale que l'ingestion de lactose provoque, chez le Rat, un accroissement de l'absorption intestinale de calcium ([1]). Puis Kline et coll. ([2]) montrent que le lactose manifeste un certain pouvoir antirachitique à l'égard du Poulet. Des recherches plus récentes précisent que l'administration, au jeune Rat, de lactose ou de divers composés dits « de structure » cause, entre autres phénomènes, une exaltation des échanges calciques qui se traduit par une augmentation de la rétention ([3]).

De nombreux travaux ont établi que la vitamine D prévient l'apparition des perturbations osseuses qui se produisent chez le jeune Rat recevant un régime déséquilibré par excès ou par défaut de calcium. C'est dans ces domaines propres à l'action de la vitamine D que nous essayons présentement d'observer l'influence du lactose.

Expérience a. — Des rats albinos, d'un poids compris entre 37 et 45 g, sont répartis en trois lots de 24 animaux. Les rats du premier lot, dit lot amidon, reçoivent à volonté une quantité connue d'un régime déséquilibré par excès de calcium, régime dont la composition centésimale est la suivante : amidon, 65; peptone pancréatique Chapoteaut, 17; huile d'arachide, 10; mélange salin Z,84,4 ([4]); lactate de Ca, 2; TiO_2, 1; mélange vitaminique, 1 ([5]). De plus chaque rat reçoit environ 10 U. I. d'axérophtol par jour. Dans ce régime les poids de calcium et de phosphore sont dans un rapport de 11. Le régime des animaux du deuxième lot (lot lactose) diffère du précédent par la substitution de 12 % de lactose à la même proportion

d'amidon. En plus du régime des rats du premier lot, les animaux du troisième lot (lot vit. D) reçoivent 10 U. I. de calciférol par jour. 12 rats de chaque lot sont sacrifiés après 14 jours d'expérience; les 12 autres le sont après 21 jours. On retire les tibias de chaque animal. Le test de Kossa ou technique du « line-test », tel que Coward l'a rapporté ([6]), est appliqué à l'un des tibias. De l'autre tibia on prélève deux fractions : une fraction dite « épiphyse » est la partie proximale qui se détache net en entraînant le cartilage épiphysaire; une autre fraction dite « diaphyse » est un fragment long d'environ 1 cm de la région médiane de l'os. Ces fractions sont délipidées, séchées et pesées; la détermination de leur teneur en calcium sert au calcul du rapport du pourcentage du calcium de l'épiphyse au pourcentage du calcium de la diaphyse.

Expériences b et c. — Elles portent chacune sur des animaux répartis en lots semblables à ceux de l'expérience précédente. Les mêmes critères sont utilisés pour l'étude des os.

Les rats du premier lot des expériences *b* et *c* reçoivent un régime de faible teneur en calcium. La composition centésimale de ce régime est la suivante : amidon, 72; caséine, 15; huile d'arachide, 8; levure sèche, 3; mélange salin, 0,9; PO_4H_2K, 0,6; TiO_2, 0,5. Le mélange salin dérive de celui d'Hubbel et coll. ([7]) par suppression de CO_3Ca et PO_4H_2K. Chaque rat reçoit aussi 10 U. I. d'axérophtol par jour. La valeur du rapport Ca/P est de 0,15. Comme dans l'expérience *a*, le régime du deuxième lot des expériences *b* et *c* renferme 12 % de lactose et les rats du troisième lot reçoivent 10 U. I. de calciférol par jour. La seule différence entre les expériences *b* et *c* est que l'expérience *b* porte sur des rats de 50 g dont la moitié dans chaque lot est sacrifiée le 7[e] jour, l'autre moitié le 14[e] jour, tandis que l'expérience *c* est réalisée au moyen de rats de 80 g, sacrifiés le 14[e] jour pour la première moitié, le 21[e] jour pour la seconde.

Observations du « line test » et valeurs du rapport du pourcentage de Ca *épiphysaire au pourcentage de* Ca *diaphysaire.*

			Résultats du « line test ».			Ca épiphysaire (%) / Ca diaphysaire (%)		
Expériences.	Ca/P du régime.	Durée (jours).	Lot 1 amidon.	Lot 2 lactose.	Lot 3 vit. D.	Lot 1 amidon.	Lot 2 lactose.	Lot 3 vit. D.
a	11	14	+++	+++	0	0,24	0,26	0,35
		21	+++++	+++++	0	0,22	0,23	0,34
b	0,15	7	++	+	0	0,50	0,52	0,55
		14	+++	+	0	0,46	0,51	0,56
c	0,15	14	++	+	0	0,40	0,44	0,48
		21	++++	++	0	0,36	0,42	0,47

Résultats. — Le tableau fait état, pour chaque lot, des résultats moyens

fournis par l'observation du « line-test ». Le signe O indique un aspect normal, c'est-à-dire que le cartilage épiphysaire est de faible épaisseur et que sa ligne de séparation d'avec la métaphyse épouse un tracé net et régulier. A un aspect anormal correspond un nombre de + d'autant plus élevé que la hauteur du cartilage épiphysaire est plus grande et que sa ligne de séparation est plus anfractueuse. Cette notation fait apparaître que, dans le cas d'un régime très insuffisamment pourvu de calcium (expériences *b* et *c*), mais non dans le cas d'un excès de calcium (expérience *a*), le lactose tend à s'opposer à l'apparition de perturbations de la morphologie de l'os. Pour les expériences *b* et *c*, l'aspect du cartilage épiphysaire est souvent normal chez les animaux qui reçoivent du lactose, ce qui est très exceptionnel pour les animaux du lot amidon.

Le rapport du pourcentage de calcium épiphysaire au pourcentage de calcium diaphysaire fait l'objet de la seconde partie du tableau. Les valeurs de ce rapport confirment les observations du « line-test ». Introduit dans un régime fortement déséquilibré par excès de calcium, le lactose se montre inefficace dans des conditions où la vitamine D est active (expérience *a*). Mais lorsque le régime est déséquilibré par défaut de calcium, le lactose exerce un effet protecteur qui s'inscrit aussi bien dans la composition que dans l'aspect de l'os.

Discussion. — Ces expériences, réalisées dans le champ d'action de la vitamine D, montrent des analogies entre les effets de la vitamine et du lactose, mais aussi des différences telles qu'on doit supposer que ces deux substances n'interviennent pas dans les mêmes processus. Notons de plus que, à l'encontre de la vitamine D qui n'agit bien chez le jeune Rat qu'en régime fortement déséquilibré par excès ou par défaut de calcium, le lactose améliore la rétention du calcium en régime équilibré, normalement ou pauvrement pourvu de protides ([3]), ([8]).

Le fait que, dans les présentes expériences, le lactose n'agit que lorsque les animaux sont peu approvisionnés en calcium, ce fait est à rapprocher des conditions dans lesquelles le lactose exerce un effet protecteur à l'égard des os longs des rattes allaitantes ([9]). Chez ces animaux, l'énormité des besoins en calcium d'une portée normalement nombreuse expose la mère à des résorptions osseuses très importantes, résorptions que l'administration de lactose peut prévenir.

([1]) O. Bergeim, *J. biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
([2]) O. Kline, J. Keenan, C. Elvehjem et E. Hart, *J. biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
([3]) P. Fournier, H. Susbielle et Y. Dupuis, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 793.
([4]) A. Pappenheimer, G. Mc Cann et T. Zucker, *J. exper. Med.*, 34, 1922, p. 447.
([5]) P. Fournier, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1556.
([6]) K. Coward, *Biological standardisation of the vitamin*, Baillère, London, 1947, p. 119.
([7]) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(8) Y. Dupuis, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.
(9) P. Fournier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 519.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S. et de l'École des Hautes Études.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille normale.* Note de M. **Jacques Leloup**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La température du milieu extérieur influence très nettement le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille normale. A haute température la fixation de l'iode et sa liaison organique dans la thyroïde, la synthèse des hormones thyroïdiennes et leur libération dans le milieu intérieur sont beaucoup plus rapides qu'à basse température.

L'influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien des Téléostéens a été étudiée au moyen des techniques histologiques et de la fixation de radioiode dans la thyroïde; les résultats obtenus semblent contradictoires et variables suivant les espèces envisagées (1). Nous avons repris l'étude de ce problème chez l'Anguille (*Anguilla anguilla* L.) au moyen de techniques biochimiques comprenant notamment le fractionnement de l'iode thyroïdien et plasmatique.

Deux séries d'expériences ont été réalisées en février-mars sur 69 Anguilles argentées provenant de la Somme (série 1, poids 150 à 345 g) ou de l'Aveyron (série 2, poids : 163 à 225 g). Dans chaque série un groupe d'Anguilles est maintenu dans l'eau à la température ambiante : $9 \pm 1°$ C (série 1) ou $6,5 \pm 1,5°$ C (série 2); l'eau dans laquelle séjournent les autres groupes d'Anguilles est progressivement portée en une semaine environ à la température de $17 \pm 1°$ C (série 1) ou $25 \pm 1°$ C (séries 1 et 2). Après une (série 2) ou deux semaines (série 1) d'acclimatation à la température choisie, tous les animaux reçoivent une injection de 50 ou 80 μC de ^{131}I sans entraîneur et sont sacrifiés à des intervalles de temps variant de 6 h à 15 jours après l'injection. Le fractionnement de l'iode thyroïdien et plasmatique, la mesure de la radioactivité et le dosage de l'iode stable (^{127}I) sont effectués selon les techniques décrites précédemment (2).

Pour une température comparable la fixation du radioiode dans la thyroïde en fonction du temps est beaucoup plus faible dans la série 2 que dans la série 1 (*fig.* 1). Cette activité fonctionnelle de la thyroïde plus importante chez les animaux de la série 1 est confirmée par l'étude de la répartition de ^{131}I intrathyroïdien : pour un même temps après l'injection de ^{131}I, la proportion d'iode organique et d'iode thyroxinien est plus élevée dans la série 1. Quoi qu'il en soit de cette différence d'activité, qui peut provenir de l'origine géographique des Anguilles, les courbes de la figure 1

montrent que la fixation de ^{131}I dans la thyroïde est d'autant plus élevée et le maximum de fixation atteint plus précocement (série 1) que la température est plus haute. En outre, la liaison organique de l'iode et la synthèse de thyroxine sont accélérées par l'augmentation de température. L'iode stable thyroïdien évalué seulement dans la série 2 et exprimé en microgrammes de ^{127}I pour 100 g de poids corporel [3] varie en raison inverse de la température; il est respectivement de $5,83 \pm 0,43$ μg à 6° et $3,14 \pm 0,23$ μg à 25°, la différence étant hautement significative ($P < 0,01$).

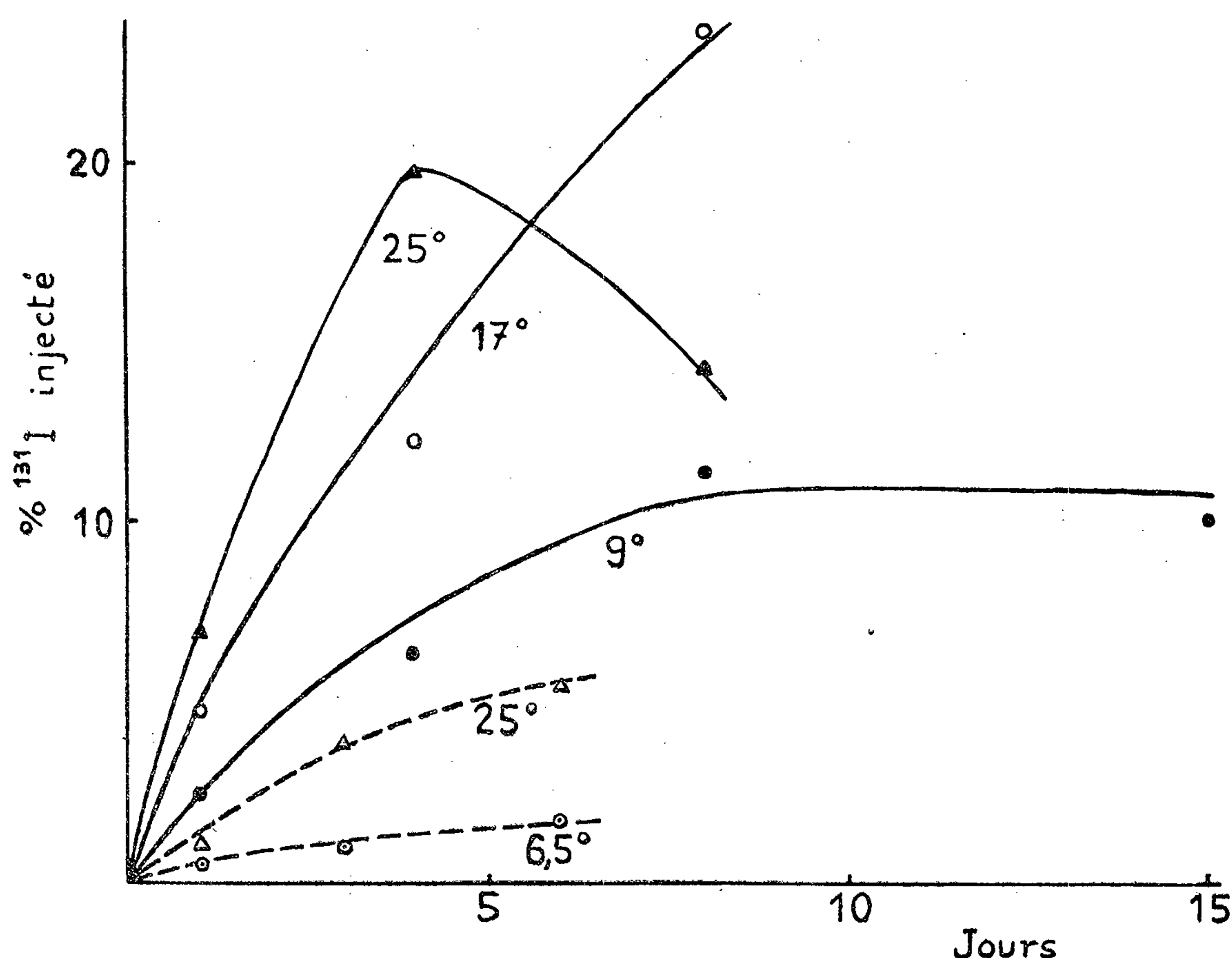


Fig. 1. — Fixation du radioiode dans la thyroïde de l'Anguille normale en fonction du temps écoulé après l'injection de ^{131}I et de la température du milieu extérieur (série 1 : —— ; série 2 : – – –).

Dans le plasma le radioiode disparaît plus vite lorsque la température est plus élevée, le phénomène étant particulièrement net dans la série 2. Cette disparition plus rapide résulte de la fixation plus élevée de ^{131}I dans la thyroïde mais surtout d'une augmentation de l'excrétion d'iode dans le milieu extérieur. Ainsi pour la série 2, 24 et 48 h après l'injection de ^{131}I l'excrétion est respectivement de 3,7 et 9,1 % de la dose chez les Anguilles à 6° et 17,8 et 29 % chez les Anguilles à 25°. Alors que l'iode hormonal marqué n'apparaît pas dans le plasma, aux intervelles de temps étudiés, à basse température (série 2) il représente respectivement 6 et 9 % de ^{131}I du plasma, trois et six jours après l'injection chez les Anguilles à 25°.

La teneur en iode stable du plasma diminue significativement à haute température; elle est de $35,9 \pm 4,3$ μg de ^{127}I pour 100 ml de plasma

à 6° et de 22,1 ± 4,9 μg à 25° ($P < 0,05$) (série 2). En accord avec l'excrétion rapide du radioiode plasmatique cette diminution est surtout imputable à la fraction minérale de l'iode plasmatique, l'iode lié aux protéines restant sensiblement constant; il en résulte que le rapport iode lié aux protéines-iode total augmente de 46 à 64 lorsque la température s'élève de 6 à 25°.

Les résultats résumés ci-dessus traduisent une activation fonctionnelle importante de la thyroïde lorsque la température du milieu est augmentée; ils sont en accord avec ceux de Gorbman et Berg [4] qui observent dans la thyroïde de *Fundulus heteroclitus* une fixation de ^{131}I plus élevée à 22° qu'à 8° C, mais semblent en contradiction avec les données histologiques d'Olivereau [5] qui met en évidence une légère réduction de la hauteur épithéliale des follicules thyroïdiens de l'Anguille lorsque la température du milieu est portée de 8,5 à 23° C. Cette divergence entre les résultats histologiques et biochimiques chez une même espèce s'explique probablement par le fait que chez les Téléostéens et spécialement chez l'Anguille, le fonctionnement thyroïdien peut être modifié profondément, par exemple après hypophysectomie, sans que l'image histologique de la glande soit affectée [6].

Par quel mécanisme la température influence-t-elle le fonctionnement thyroïdien ? On peut envisager une action directe de ce facteur sur la thyroïde par une activation des processus enzymatiques impliqués dans la synthèse et la sécrétion des hormones thyroïdiennes. Mais il est également possible que la stimulation thyroïdienne soit consécutive à une augmentation de la sécrétion d'hormone thyréotrope; en effet, les modifications observées dans le métabolisme de l'iode radioactif et stable chez les Anguilles à haute température semblent analogues à celles mises en évidence chez le Rat [7], le Congre [8], le Poisson rouge [9] ou l'Anguille (résultats inédits) traités par l'hormone thyréotrope. L'étude de l'influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille hypophysectomisée permettra vraisemblablement d'apporter une réponse à ce problème.

(1) W. S. Hoar, *in* M. E. Brown, *The physiology of fishes*, Academic Press, New-York, 1, 1957, p. 276.

(2) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *Arch. Sc. physiol.*, 6, 1952, p. 83.

(3) La thyroïde de l'Anguille, comme celle de la plupart des Téléostéens, n'étant pas individualisée, il est impossible d'évaluer sa teneur en iode.

(4) A. Gorbman et O. Berg, *Endocrinology*, 56, 1955, p. 86.

(5) M. Olivereau, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 80, 1955, p. 43.

(6) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 255.

(7) I. L. Chaikoff et A. Taurog, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 50, 1949, p. 377.

(8) J. Leloup, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1014.

(9) O. Berg et A. Gorbman, *Proc. Soc. exper. Biol. med.*, 86, 1954, p. 156.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Répartition des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse de quelques Vertébrés poikilothermes.* Note de M. **Manfred Gabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude histochimique de l'adéno-hypophyse chez 16 espèces de Vertébrés poikilothermes montre la présence de protides sulfhydrilés dans les cellules acidophiles classiques et l'abondance de ces composés dans des éléments dont les caractères histologiques sont ceux des cellules élaborant le facteur de lutéinisation.

D'après Ladman et Barrnett (1), (2), la recherche des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse aboutit, chez le Rat et chez la Souris, à la mise en évidence de cellules qui sont, par ailleurs, douées d'une forte affinité pour l'orange G; les auteurs américains les qualifient donc d' « acidophiles », tout en faisant remarquer que les données biochimiques doivent faire escompter la présence de protides à fonctions disulfure dans les cellules qui élaborent la somatotropine, la corticotropine, la prolactine et le facteur de lutéinisation. On sait que les trois premières de ces hormones sont, selon toute probabilité, élaborées par les cellules « acidophiles » classiques et que la quatrième est sécrétée par des éléments classés autrefois parmi les cellules « basophiles » et décelables par la réaction à l'acide periodique-Schiff (APS), mais pourvues d'une affinité nette pour l'orange G et l'azocarmin (3), (4), (5), (6). Cependant, Racadot et Herlant (7), Herlant et Racadot (8), estiment que les cellules adéno-hypophysaires qui élaborent, chez la Chatte, le facteur de lutéinisation, ne donnent pas la réaction des protides sulfhydrilés suivant Barrnett et Seligman, cette méthode permettant de les distinguer aisément des acidophiles classiques.

Or, la mise en évidence, chez le Crocodile, d'une accumulation importante de protides sulfhydrilés dans des cellules adéno-hypophysaires pourvues de tous les caractères histologiques des éléments élaborant le facteur de lutéinisation (9) devait inciter à étudier la répartition des protides sulfhydrilés dans l'adéno-hypophyse chez d'autres Vertébrés poikilothermes. L'examen de quelques Reptiles [*Crocodilus niloticus* Laur., *Lacerta viridis* L., *Anguis fragilis* L., *Aspis cerastes* L., *Natrix maura* (L.), *Natrix natrix helvetica* (Lacép.), *Testudo græca* L.], Batraciens (*Amblystoma mexicanum* Cope, *Salamandra salamandra* L., *Xenopus lævis* Daudin, *Bufo bufo* Laur., *Rana temporaria* L.), Téléostéens (*Salmo salar* L., *Salmo gairdnerii* Rich., *Cyprinus carpio* L.) et chez un Sélacien (*Scylliorhinus canicula* Leach) permet de faire les constatations suivantes :

Les cellules de la *pars intermedia* sont pauvres en protides sulfhydrilés chez tous les Reptiles examinés; chez les Batraciens énumérés ci-dessus, elles donnent assez faiblement la réaction de Barrnett et Seligman au DDD et celle de Gomori au néotétrazolium.

Chez toutes les espèces pourvues de *pars tuberalis*, les deux réactions restent négatives dans cette partie de l'adéno-hypophyse.

Parmi les cellules de la *pars distalis*, certaines se montrent entièrement dépourvues de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables et restent incolores après réaction de Barrnett et Seligman, le couplage étant fait, soit au diazo d'*o*-dianisidine, soit au diazo de 5-nitroanisidine. Il s'agit, comme le montrent la forme, les dimensions, la répartition de ces éléments au sein de la glande et les affinités tinctoriales, notamment la coloration violette après APS-orange G (3), (4), (5), (6) et la teinte violette sur coupes traitées par la fuchsine-paraldéhyde-trichrome en un temps (10), (11), des cellules responsables de la sécrétion de l'hormone thyréotrope.

D'autres cellules, que les caractères morphologiques et les affinités tinctoriales incitent à considérer comme élaborant l'hormone folliculo-stimulante sont le plus souvent dépourvues de protides sulfhydrilés histochimiquement décelables, mais en contiennent parfois une petite quantité.

La réaction au DDD et celle au néotétrazolium sont nettement positives dans des cellules dépourvues de toute affinité pour la fuchsine-paraldéhyde, colorées en jaune après APS-orange G, en rose ou en orange après mise en œuvre de la technique de Cleveland, en jaune ou en rouge après coloration par l'Azan; ce sont là les caractères histologiques des « acidophiles » classiques.

La recherche des protides sulfhydrilés donne, en outre, des résultats fortement positifs dans des cellules que les caractères histologiques incitent à considérer, sous réserve d'une confirmation par l'analyse du cycle génital et par l'expérimentation, comme élaborant le facteur de lutéinisation. En effet, les éléments en question prennent, après APS-orange G, une teinte rouge brique caractéristique, se colorent en violet par la méthode de Cleveland et retiennent énergiquement l'azocarmin de l'Azan.

Le cas du Xénope mérite une mention à part; on sait, en effet, que l'hypophyse de cet animal comporte, à côté d' « acidophiles » classiques, des cellules colorées en violet par l'APS-orange G et élaborant l'hormone thyréotrope, ainsi que des cellules colorées en rouge brique par cette méthode et élaborant les hormones gonadotropes (12), (13); or, après réaction au DDD, les acidophiles classiques aussi bien que la totalité des gonadotropes sont fortement colorés et seuls les éléments thyréotropes demeurent incolores.

De même, la seule catégorie cellulaire donnant, chez la Roussette, une réaction positive à l'APS, prend, lorsqu'on pratique la coloration de fond à l'orange G-acide phosphomolybdique une teinte rouge brique; les réactions des protides sulfhydrilés y sont fortement positives.

Il y a lieu de souligner, à ce propos, les inconvénients du classement traditionnel des cellules adéno-hypophysaires en « acidophiles » et « baso-

philes ». Mise à part la coloration métachromatique par le bleu de toluidine, nette surtout après certaines fixations ([14]), ([15]), les cellules dites basophiles ne prennent aucun des colorants basiques classiques; leur identification repose sur leur affinité pour le bleu d'aniline, colorant acide, ainsi que sur le résultat positif de la réaction à l'APS, qui indique la présence de fonctions oxydables par l'acide periodique (glycoprotéines dans le cas particulier), mais non celle de groupements acides. Le maintien de la nomenclature classique conduit, en particulier, à appeler « basophiles » les cellules responsables de l'élaboration du facteur de lutéinisation; or, l'identification de ces éléments repose sur leur affinité pour l'orange G, dont la couleur se superpose à celle de l'APS, sur celle pour l'azocarmin de l'Azan et sur la teinte violette après coloration de Cleveland, liée à une affinité combinée pour le bleu d'aniline et l'érythrosine. Tous ces caractères traduisent, en réalité, l'acidophilie des cellules en question.

([1]) *Endocrinology*, 54, 1954, p. 355-360.
([2]) *J. Morphol.*, 98, 1956, p. 305-334.
([3]) A. G. E. Pearse, *Nature*, 162, 1948, p. 651.
([4]) M. Herlant, *Rev. Canad. Biol.*, 9, 1949, p. 113-117.
([5]) H. D. Purves et W. E. Griesbach, *Endocrinology*, 49, 1951, p. 244-264.
([6]) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 89-178.
([7]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1447.
([8]) *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 217-247.
([9]) M. Gabe et P. Rancurel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 522-524.
([10]) M. Gabe, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.
([11]) M. Gabe et M. Martoja-Pierson, *Bull. Micro. appl.*, 7, 1957, p. 80-83.
([12]) R. Cordier, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 84, 1953, p. 5-16.
([13]) R. Cordier et M. Herlant, *Ann. Histochimie* (sous presse).
([14]) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 54, 1943, p. 225-357.
([15]) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 539-553.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur le rôle de l'hypophyse, des surrénales et du placenta dans la synthèse de glycogène par le foie fœtal du Lapin et du Rat.* Note de MM. **Alfred Jost** et **Robert Jacquot** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches antérieures sur le contrôle hormonal de la charge du foie fœtal en glycogène, nous avons obtenu des résultats complémentaires, quoique différents, en opérant sur le Lapin et sur le Rat.

Chez le fœtus de lapin, l'ablation de l'hypophyse, par décapitation, avant la date où le foie se met à accumuler du glycogène (26e jour de gestation), empêche cette charge glycogénique ([2]), ([3]). Nous avons pu obtenir

le dépôt du glycogène dans le foie malgré la décapitation, en traitant le fœtus décapité par une préparation de corticostimuline [Organon [3], [4]]; ce résultat suggérait que la décapitation pourrait retentir sur le foie par l'insuffisance surrénalienne qu'elle occasionne. Cependant aucun corticoïde administré au fœtus décapité n'a provoqué l'apparition de glycogène dans le foie comme le faisait la corticostimuline utilisée.

Chez le Rat, la décapitation du fœtus n'empêche complètement la mise en charge du glycogène hépatique que si la mère est surrénalectomisée [5], [6], ce qui laisse penser que les corticoïdes maternels peuvent agir sur le foie fœtal. Effectivement, après surrénalectomie maternelle, l'injection de cortisone à la mère ou aux fœtus décapités eux-mêmes, rétablit le fonctionnement hépatique [6], [7]. Enfin le rôle de la surrénale fœtale a été démontré en réalisant la surrénalectomie à la fois du fœtus *in utero* et de la mère [6], [7].

La différence essentielle entre les résultats obtenus sur le Lapin et sur le Rat est qu'en l'absence de l'hypophyse fœtale, les corticoïdes agissent facilement sur le foie du Rat, alors qu'ils en sont incapables chez le Lapin.

La présente Note est relative à de nouvelles expériences sur le Lapin; les techniques sont les mêmes que celles déjà indiquées [3]; les hormones sont en général injectées aux fœtus sous la peau de la nuque; le dosage du glycogène est fait au stade de 28 jours dans toutes les expériences rapportées ici.

Les corticoïdes utilisés (2 à 2,5 mg d'acétate de cortisone ou d'hydrocortisone sous forme de suspension microcristalline Roussel), administrés au fœtus au moment de la décapitation, sont inactifs si l'hypophyse est enlevée avant 25 jours (lignes 2 et 3 du tableau); ils ont, au contraire, une efficacité au moins partielle si l'hypophyse a été présente jusqu'au stade de 26 jours (lignes 4 et 5 du tableau). Le fait est particulièrement clair dans les conditions suivantes : sur une même lapine on décapite un embryon entre 21 et 23 jours; on opère à nouveau la lapine à 26 jours, on décapite un second embryon et l'on injecte de l'hydrocortisone par voie intrapéritonéale aux deux décapités; seul le foie de celui qui a gardé son hypophyse jusqu'à 26 jours s'enrichit ultérieurement en glycogène. L'hypophyse du fœtus de lapin semble donc faire subir au foie fœtal, entre 25 et 26 jours, un changement physiologique [8] qui lui permet de répondre aux corticoïdes par une synthèse de glycogène. Or, chez le Rat la cortisone est d'emblée active sur le foie, même après l'ablation précoce de l'hypophyse. Nous nous sommes alors demandés si le placenta de rat ne produirait pas un facteur métabolique ayant la même action sur le foie que l'hypophyse chez le Lapin.

L'hypothèse a été vérifiée en préparant des extraits de placenta de rat et en les administrant au fœtus de lapin. (Des placentas des quatre derniers

jours de gestation sont broyés au Potter avec un peu d'eau salée; centrifugation à 13 000 tours, le tout à 0°; le surnageant constitue l'extrait.)

Le foie des fœtus de lapin décapités à 23 ou à 24 jours et injectés à la fois d'extrait placentaire de rat (0,25 ml) et d'acétate d'hydrocortisone (2,5 mg), synthétise une quantité élevée de glycogène (ligne 7 du tableau). Des extraits de placenta de lapin sont inactifs (ligne 8 du tableau).

Lignes.	Traitement.	Nombre de fœtus.	Glycogène hépatique (mg par gramme de foie frais).	Écart σ.	
1.	Témoins	65	18,66	6,46	
2.	Décapités avant 25 jours	21	2,40	1,06	Différence non statistiquement significative $p > 0,05$
3.	Décapités et injectés de corticoïdes avant 25 jours	11	3,28	1,37	
4.	Décapités à 26 jours	9	5,18	4,52	Différence statistiquement significative $p < 0,01$
5.	Décapités et injectés de corticoïdes à 26 jours	10	10,84	4,34	
6.	Décapités entre 21 et 24 jours et injectés à 26 jours	10	2,88	1,04	
7.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *rat* + hydrocortisone	9	12,10	4,2	
8.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *lapin* + hydrocortisone	4	1,93	1,26	
9.	Décapités à 23 ou 24 jours + extrait placentaire de *rat*	2	2,53	–	

Une partie des animaux figurant aux lignes 2 et 4 avaient déjà été cités dans (3).
Les témoins (ligne 1) proviennent des mêmes portées que les embryons opérés figurant dans le présent tableau.

Il existe donc dans le placenta du Rat — et non dans celui du Lapin — une substance qui sensibilise le foie aux corticoïdes.

En conclusion, on peut actuellement interpréter l'ensemble des résultats si l'on admet que la charge du foie fœtal en glycogène dépend, pour le moins, d'un double contrôle hormonal, comprenant d'une part, un facteur hypophysaire (Lapin) ou placentaire (Rat), et d'autre part, les corticoïdes surrénaliens, l'action d'un seul de ces facteurs restant inefficace (9).

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme O. Valentino et de Mlle S. Jourdren, du C. N. R. S.

(2) A. Jost et J. Hatey, *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 146.
(3) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrinologie*, **16**, 1955, p. 849.
(4) A. Jost et R. Jacquot, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 98.
(5) R. Jacquot, *J. Physiologie*, **47**, 1955, p. 857.
(6) R. Jacquot, *Thèse de Sciences*, Paris, novembre 1958.
(7) R. Jacquot, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 2137.
(8) A. Jost, *Ciba Foundation Colloq. on Ageing*, **2**, 1956, p. 18.

([9]) Cette hypothèse peut sembler en contradiction avec notre observation antérieure relative à l'activité de la cortisostimuline : nous savons que cette préparation était incomplètement purifiée ([3]) et il est possible qu'elle ait pu agir, d'une part sur les surrénales et, d'autre part, sur le foie. Enfin, une préparation purifiée d'hormone somatotrope que nous devons aux Professeurs Randle et Young de Cambridge, a été très active sur la charge du foie en glycogène chez des embryons décapités portés par des lapines non surrénalectomisées. Nous reviendrons ultérieurement sur ces observations.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Suppression de l'hypertrophie surrénalienne compensatrice à la suite de lésions hypothalamiques chez le Rat.* Note de MM. **Denes Bachrach** et **Claude Kordon**, présentée par M. Robert Courrier.

Des animaux porteurs de lésions situées dans l'hypothalamus antérieur et dans la zone limitrophe des régions hypothalamiques antérieure et moyenne n'ont présenté aucune hypertrophie surrénalienne compensatrice trois semaines après surrénalectomie unilatérale. La régulation hypothalamique de la fonction corticotrope semble donc liée à l'intégrité de structures situées dans cette région.

Dans le cadre d'un travail plus vaste sur les centres hypothalamiques, nous avons étudié l'influence de lésions de l'hypothalamus antérieur et moyen sur l'hypertrophie surrénalienne compensatrice.

Chez 38 rattes Wistar adultes de 180 g environ, nous avons effectué des lésions bilatérales des régions antérieure et moyenne de l'hypothalamus à l'aide d'un appareil stéréotaxique de Horsley-Clarke et d'un électrocoagulateur à haute fréquence de Wyss. Nous avons utilisé une électrode focale de 0,5 mm de diamètre et de 0,6 mm^2 de surface libre, et une électrode indifférente rectale. L'intensité du courant de coagulation a varié de 10 à 25 mA pendant 10 à 20 s à une fréquence de 500 000 Hz. La mortalité post-opératoire a été d'environ 50 %; de plus, nous n'avons retenu pour notre étude de la fonction surrénalienne que ceux des animaux qui étaient demeurés en bonne santé apparente. De sept à treize jours après la lésion, nous avons procédé à la surrénalectomie unilatérale; la surrénale gauche a été prélevée, pesée et fixée au formol à 10 %. Les animaux ont été autopsiés trois semaines plus tard; le cerveau, fixé également au formol à 10 %, a été congelé et coupé en série à 100 μ. La localisation et la mensuration des lésions ont été faites après coloration au carmin aluné.

Nos résultats sont présentés dans le tableau I.

Ce tableau montre que l'hypertrophie surrénalienne compensatrice est totalement supprimée chez certains animaux. Dans ces cas, les lésions sont situées au-dessus du chiasma optique et s'étendent, en arrière jusqu'au niveau de la région antérieure des noyaux ventromédians et dorsomédians.

En revanche, des lésions placées plus en arrière, dans l'hypothalamus

N° Rat.	Lésion dans l'hypothalamus antérieur.	Lésion dans l'hypothalamus moyen ou ailleurs.	Volume (µl) (*).	Poids rel. (mg p. 100 g.) S g.	Poids rel. (mg p. 100 g.) S dr.	Hypertrophie compensatrice Δ S dr.-S g.	Hypertrophie compensatrice hyper. rel. (%).	Moy.
C 280...	Néant	Néant	–	15,2	19,7	4,5	30,0	51,6
C 320...	»	»	–	15,2	27,5	12,3	80,2	
C 340...	»	»	–	19,7	25,3	5,6	28,1	
C 410...	»	»	–	16,0	30,2	14,2	89,5	
C 420...	»	»	–	19,8	25,8	6,0	30,1	
C 620...	SO + + +, SDiff + +, A. Ant. + +	VM + *a*	0,71 0,99	19,2	14,6	— 4,6	—23,7	—14,3
C 630...	PV + + +, SCh + + *p*, SDiff +, A. Ant + + *p*	VM + + *a*, DM + + *a*, A. Dors. + *a*	1,47	12,6	10,6	— 2,0	—16,0	
C 890...	VP + + +, SCh + + *p*, SDiff + + +, A. Ant. + + *p*	VM + + *a*, DM + + *a*, A. Dors. + + *a*, ém. méd. + +	1,03	11,7	10,9	— 0,8	— 7,5	
C 910...	SCh + + *p*, A. Ant. + + *p*	VM + + *a*, DM + + *a*, A. Dors. + *a*	2,16	13,9	11,4	— 2,5	—18,0	
C 990...	PV + + *p*, SCh + + *p*, SDiff + +, A. Ant. + + *p*	VM + + *a*, DM + + *a*	1,14 0,69	16,5	15,4	— 1,1	— 6,4	
C 480...	PV + + *p*, A. Ant. + *p*	VM +, DM + + +, A. Dors. + + +	3,23 4,09	15,4	16,7	1,3	8,3 (a)	–
C 610...	SO + + *a*, PV + + +, SDiff + +, SCh + + +, A. Ant. + + +	VM + *a*, DM + *a*, A. Dors. + *a*	13,4	9,2	10,7	1,5	16,4 (a)	–
C 270...	Néant	VM + + *p*, DM + + *p*, A. Dors. + *p*, A. post. + + *a*	0,74 (b)	15,8	28,5	12,7	81,0	35,5
C 370...	»	VM + *p*, DM + + *p*, A. Dors. + + *p*, A. Post. + *a*	0,8 (b)	18,8	26,0	7,2	38,0	
C 380...	»	VM + + *p*, DM + + *p*, A. Post. + *a*	3,06 1,69	13,2	18,1	4,9	37,3	
C 400...	»	VM + + +, DM + + *p*, A. Dors. + + *p*, A. Post. + + *a*	3,87	15,8	17,6	1,8	10,8 (c)	
C 560...	»	VM + + *p*, DM + + +, A. Dors. + *p*, A. Post. + *a*,	2,7 0,75	14,0	17,5	3,5	24,9	
C 350...	»	Aire préoptique	0,94	17,9	21,8	3,9	21,3	

+, noyau atteint dans ses parties périphériques seulement; + +, noyau partiellement détruit; + + +, noyau entièrement détruit; *a*, partie antérieure du noyau; *p*, partie postérieure du noyau.

A. Ant., aire antérieure; A. Dors., aire dorsale; A. post., aire postérieure; DM, noyau dorsomédian; Ém. méd., éminence médiane; PV, noyau paraventriculaire; S Ch, noyau suprachiasmatique; SDiff, noyau supraoptique diffus; SO, noyau supraoptique; VM, noyau ventromédian.

(*) Le volume de la lésion gauche est indiqué en premier lieu, sauf lorsque les deux lésions confluent en détruisant la paroi du troisième ventricule; dans ces cas, celui-ci figure pour une partie dans le volume total.

([a]) Hypertrophie compensatrice modérée; ([b]) Lésion unilatérale seulement; ([c]) Obésité post-opératoire. Exprimée en fonction du poids absolu des surrénales l'hypertrophie est de 45,5%.

moyen, n'ont pas influé sur l'hypertrophie surrénalienne compensatrice de manière significative; notons que chez ces animaux, la fonction corticotrope est demeurée normale malgré des lésions plus volumineuses dans l'ensemble que dans le groupe précédent.

La régulation de la fonction corticotrope par le taux des hormones circulantes semble donc liée à l'intégrité d'une zone localisée dans l'hypothalamus antérieur et à la limite des régions antérieure et moyenne. L'examen de nos coupes révèle que nous avons détruit à la fois des noyaux et des fibres (noyaux paraventriculaires et supraoptiques, supraoptiques diffus, suprachiasmatiques — encore que ces noyaux ne soient pas tous détruits dans chaque cas — et fibres du faisceau supraoptico-hypophysaire, notamment, qui se dirigent vers l'éminence médiane et le réseau capillaire du système porte hypophysaire).

Il n'entre pas dans notre propos de confronter nos résultats avec toutes les réponses qu'on a proposées au problème de la localisation des centres régulateurs hypothalamiques de la fonction corticotrope préhypophysaire. La plupart des auteurs et notamment de Groot et Harris (1), Endröczy et Mess (2), admettent que ces centres sont situés au niveau de l'hypothalamus postérieur. Toutefois Mc Cann et Brobeck (3), Anand et coll. (4) et Fulford et Mc Cann (5) ont observé des perturbations de la sécrétion d'hormone corticotrope en présence de lésions de l'hypothalamus antérieur ou du faisceau supraoptico-hypophysaire, mais ces faits n'ont pu être reproduits par des lésions électives du noyau paraventriculaire réalisées par Mc Cann (6) et Olivecrona (7). L'un d'entre nous (8) a même pu conclure d'expériences antérieures que ces centres ne sont probablement pas liés aux noyaux neurosécrétoires.

Il est donc actuellement très difficile d'assigner à la lésion d'une structure précise un rôle déterminant dans la suppression de l'hypertrophie surrénalienne compensatrice; seules des expériences ultérieures permettront de décider lesquels des noyaux ou des faisceaux détruits peuvent rendre compte de nos résultats.

(1) J. de Groot et G. W. Harris, *J. Physiol.*, 111, 1950, p. 335-346.

(2) E. Endröczy et B. Mess, *Endokrinologie*, 33, 1955, p. 1-8.

(3) S. M. Mc Cann et J. R. Brobeck, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 318-324.

(4) B. K. Anand, P. Raghunath, S. Dua et S. Mohindra, *Indian J. Med. Res.*, 42, 1954, p. 231-248.

(5) B. D. Fulford et S. M. Mc Cann, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 90, 1955, p. 78-79.

(6) S. M. Mc Cann, *Amer. J. Physiol.*, 175, 1953, p. 13-20.

(7) H. Olivecrona, *Acta physiol. scand.*, 40, 1957, suppl. 136.

(8) K. Kovacs, D. Bachrach, A. Jakobovits, E. Horvath et B. Korpassy, *Endokrinologie*, 31, 1954, p. 149-156.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Pseudogestations après traitement lutéotrophe de courte durée chez la Ratte*. Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et M[lle] **Anne Vignal**, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections de prolactine répétées pendant les quatre jours qui suivent l'œstrus déclenchent des pseudogestations. Il apparaît que, si la prolactine stimule la sécrétion de progestérone par le corps jaune, en retour la progestérone favorise la sécrétion de prolactine.

C'est la prolactine hypophysaire (hormone lutéotrophe, L. T. H.) qui, chez la Ratte, rend et maintient les corps jaunes (C. J.) aptes à sécréter de la progestérone. Pour que la stimulation du col utérin ou des stimulus non spécifiques fassent d'un C. J. un C. J. pseudogestatif fonctionnel, il faut que soit levé le frein hypothalamique qui s'oppose à la sécrétion de L. T. H. par l'hypophyse [1]. Une dose unique forte de progestérone injectée le jour de l'œstrus provoque une pseudogestation, de même que des doses moindres répétées le jour de l'œstrus et les quatre jours suivants [2]. On peut se demander si, au début de la pseudogestation classique, la sécrétion du C. J. rendu fonctionnel est, en quantité et en qualité, apte, comme les injections de progestérone, à créer au niveau hypothalamique l'état favorable à la prolongation de la pseudogestation. Chez quelques rattes dont l'hypophyse est, pour moitié laissée en place, pour moitié greffée dans le rein, ce qui entraîne des pseudogestations à répétition [1], l'ablation du greffon au 3e-5e jour d'une de ces pseudogestations, n'a pas empêché celle-ci de se poursuivre, avant reprise de cycles normaux [1]. La L. T. H. sécrétée par le greffon a mis le système hypothalamus-hypophyse *in situ* en état pseudogestatif par l'intermédiaire probable de la sécrétion des C. J. Des injections de L. T. H. peuvent-elles, comme la prolactine du greffon, provoquer des pseudogestations ? La présente Note examine ce problème.

Matériel et méthodes. — Des rattes Wistar de 3 à 6 mois, à cycles très réguliers de 4 ou rarement de 5 jours, reçoivent de la prolactine de mouton (*Luteotrophin* Squibb). Les injections sont uniques ou répétées et alors faites matin et soir. On considère, faute d'un meilleur critère, qu'il y a pseudogestation lorsqu'un diœstrus de 12 à 14 jours s'intercale entre deux suites de cycles très réguliers. Le gain pondéral est un argument d'appoint. Le jour O est le jour de l'œstrus, celui où le frottis vaginal matinal ne contient que des placards.

Résultats. — 1° L'injection unique n'a jamais déclenché une pseudogestation. Si elle est faite à 17 ou 18 h le lendemain de l'œstrus, les cycles de 4 jours deviennent des cycles de 5 jours, ce qui s'explique par une acti-

vation transitoire du C. J.; on obtient en effet un résultat analogue avec de la progestérone injectée au même moment ([3]). A tout autre stade du cycle, notre traitement est inefficace.

2° Pour des injections faites le jour de l'œstrus et le lendemain, la durée des cycles passe encore de 4 à 5 jours.

Nbre de Rattes	Durée des cycles avant traitemt (jours)	Date du traitement et doses injectées (en U.I)						Date de réapparition de l'œstrus après traitement (Nbre d'animaux pour chaque date)												
		-1	0[a]	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5	4		20					b) 5 ←				→ 5								
3	5		20					2 ←	1 ←			→ 2	→ 1							
8	4			20					8 ←				→ 8							
1	4 ou 5			20					1 ←				→ 1							
3	4				20			3 ←				→ 3								
3	4					20		3 ←				→ 3								
1	4 ou 5					20		1 ←				→ 1								
8	4		20	5x2					8 ←				→ 8							
4	4			20	5x2	5x2					2	2								
3[(c)]	4	20	5x2	5x2	5x2	5x2					2							1[d]		
4	4		20	5x2	5x2	5x2	5x2				1	1						1	1	
8	4			20	5x2	5x2	5x2				1	1				2+ (3)[e]				
4+3 *	4		15	15x2	10x2	5x2	5x2					2+ 1*					2		1*	1*

a, le jour O est le jour de l'œstrus;
b, la double flèche indique l'intervalle entre 1er et 2e œstrus après traitement;
c, œstrus de 2 jours; le deuxième jour de l'œstrus est le jour O;
d, animal malade;
e, entre parenthèses les pseudogestations simplement probables;
★ indique des rattes hysterectomisées à pseudogestations habituellement longues.

3° Avec des traitements poursuivis durant 3 jours après l'œstrus il n'y a encore qu'un simple retard, mais plus net, de l'œstrus suivant.

4° Il faut des traitements commencés pendant l'œstrus ou le lendemain et poursuivis durant 4 jours après l'œstrus pour qu'apparaissent des pseudogestations : 9 (et probablement 12) pour 19 femelles.

Remarques. — Ces pseudogestations ne sont pas dues à une agression non spécifique comme en provoquent divers extraits d'organes ([4]), car la prolactine utilisée ne donne lieu à aucun incident local ou général; de plus, elle est inefficace si elle est injectée pendant l'œstrus, c'est-à-dire

au moment le plus favorable au déclenchement d'une pseudogestation. Dans les cas où il n'y a pas eu pseudogestation bien que le traitement commencé tôt ait trouvé de jeunes C. J. activables, l'œstrus a été observé en moyenne 4 jours après la dernière injection (c'est-à-dire dans le même délai qu'après la fin d'une série d'injections de progestérone commencées au lendemain de l'œstrus).

Des injections de prolactine suffisent donc à déclencher une pseudogestation, probablement en suscitant la sécrétion de progestérone par le C. J. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que le traitement soit poursuivi pendant les quatre jours suivant l'œstrus. Les faits rapportés permettent de se faire une idée plus précise quant au déroulement de la pseudogestation : pendant les quatre premiers jours, la sécrétion de prolactine résulte de la levée du frein hypothalamique, en réponse à un stimulus spécifique ou non; la progestérone sécrétée par les C. J. rendus fonctionnels agit alors sur l'hypothalamus, soit au même point que le stimulus initial, soit en un autre point; quoi qu'il en soit, elle peut maintenir la levée du frein hypothalamique, si bien que, au bout de quatre jours, le « souvenir » du stimulus initial n'est plus nécessaire. Dès lors, on peut dire que la prolactine favorise la sécrétion de progestérone et qu'en retour la progestérone favorise la sécrétion de prolactine. Or, dans le système constitué par l'antéhypophyse et l'une quelconque des glandes qu'elle stimule, l'hormone sécrétée par cette glande tend toujours à freiner la sécrétion de la stimuline hypophysaire correspondante. Le système hypothalamus-hypophyse-corps jaune, avec ses deux hormones, la prolactine et la progestérone, constituerait une exception à la loi générale.

(1) J.-J. Alloiteau, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1047.
(2) J.-J. Alloiteau et A. Vignal, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2804.
(3) J. W. Everett, *Endocrinology*, **43**, 1948, p. 389.
(4) W. W. Swingle et coll., *Amer. J. Physiol.*, **167**, 1951, p. 593.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Vitamine* D *et développement osseux du jeune Rat soumis à un régime alimentaire très pauvre en calcium.* Note de M. **Jean Causeret** et Mlle **Denise Hugot**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat soumis à un régime très pauvre en calcium, la vitamine D n'exerce aucun effet quantitatif sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme. Dans ces conditions pourtant, elle assure le maintien de la calcémie à un niveau normal, et elle exerce un effet spécifique sur le développement de certaines parties du squelette.

Si le mécanisme d'action de la vitamine D sur le développement osseux reste inconnu, il est généralement admis que cette vitamine intervient à la fois dans l'absorption intestinale du calcium et dans les processus biochimiques d'ossification.

Les travaux qui ont conduit à cette conception « pluraliste » du rôle de la vitamine D ont été réalisés, soit sur des sujets atteints de rachitisme expérimental ou spontané, soit sur des sujets soumis à un régime alimentaire complet, fournissant à l'organisme une quantité de calcium importante. En revanche, il semble qu'aucune étude sur l'action de la vitamine n'ait été entreprise avec des régimes très pauvres en calcium, n'assurant qu'une rétention calcique nulle ou tout au moins très faible [1]. Cependant, on imagine aisément l'intérêt d'études de ce genre : tout effet quantitatif de la vitamine D sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme se trouvant écarté, il est permis de penser que ses effets qualitatifs « résiduels » apparaîtraient plus clairement.

Les résultats exposés ci-dessous ont été acquis dans ces conditions.

Protocole expérimental. — Douze rats mâles de 120 à 140 g reçoivent un régime alimentaire à 0,012 % de calcium, à base de caséine (18 %), d'huile d'arachide (9 %), d'amidon (20 %), de saccharose (50 %), de mélange salin de Hubbel et coll. sans CO_3Ca (2 %), d'agar-agar (1 %), de vitamines hydrosolubles et de vitamine A; la caséine et l'amidon sont préalablement purifiés au laboratoire [2]. Ce régime est présenté sous forme de bouillie.

Douze autres rats de même sexe et de même poids reçoivent le même régime additionné de 300 U. I. de vitamine D_3 pour 100 g de matière sèche. La consommation de nourriture de ces sujets est alignée sur la consommation moyenne des animaux privés de vitamine D.

Après une période préliminaire de 3 jours, les excréta sont recueillis pendant 21 jours. On trouvera ailleurs la description du dispositif expérimental utilisé [3].

A la fin de l'étude métabolique, les animaux sont anesthésiés à l'éther et sacrifiés par section de la carotide, le sang étant recueilli en vue de la détermination de la calcémie. On prélève ensuite les fémurs, les humérus, le sacrum, les pariétaux et les incisives inférieures. Les épiphyses du fémur et de l'humérus gauches sont séparées de la diaphyse : au-dessous du petit trochanter et au-dessus des condyles, pour le fémur; au niveau du col chirurgical et au-dessous de la cavité coronoïdienne, pour l'humérus. Enfin, tous les os ou fragments d'os sont séchés à l'étuve à 100°, dégraissés à l'alcool et incinérés au four électrique à 800° pendant 5 h, en vue du dosage des cendres et du calcium.

Résultats. — 1° La rétention calcique moyenne est de 0,5 mg par jour dans les deux lots, alors que des rats de même souche soumis à un régime normal à 0,4-0,5 % de calcium en fixent dans le même temps de 25 à 30 mg,

soit 50 à 60 fois plus. L'excrétion intestinale et rénale du calcium est également infime : 0,7 mg par jour chez les rats privés de vitamine D et 0,6 mg chez ceux qui en reçoivent (différence non significative), alors que des sujets soumis à un régime normal en éliminent de 25 à 35 mg, soit 40 à 60 fois plus.

Dans ces conditions, les effets de la vitamine D signalés plus loin ne peuvent résulter, ni d'une amélioration quantitative de l'absorption intestinale du calcium, ni d'une rétention accrue du calcium par l'organisme.

2° Avec vitamine D, la calcémie est normale : en moyenne 12,1 mg pour 100 ml de sérum sanguin. Sans vitamine D, elle atteint seulement 7,2 mg. La chute est donc de 40 %. Cette chute est hautement significative, le rapport critique dépassant 11.

3° Pour les fémurs (os entier, épiphyses ou diaphyse), les humérus (os entier, épiphyses ou diaphyse) et le sacrum, les quantités moyennes de matière sèche, de cendres et de calcium, ainsi que la composition minérale moyenne de l'os (taux de cendres rapporté à la matière sèche, taux du calcium rapporté aux cendres), sont les mêmes chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D et chez ceux qui en sont privés.

Les pariétaux et les incisives font exception. Les premiers ont un développement un peu moins rapide chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D que chez ceux qui en sont privés : sous l'action de la vitamine, le poids des os secs et dégraissés et les quantités absolues de cendres et de calcium qu'ils renferment sont diminués de 12-13 %. Bien qu'elles soient faibles, les différences sont significatives (rapports critiques : 3,5-4).

Inversement, le développement des dents est nettement plus rapide chez les sujets qui reçoivent de la vitamine D : le poids de leurs incisives à l'état sec et dégraissé, ainsi que les quantités de cendres et de calcium qu'elles renferment, dépassent de 18-21 % ceux des sujets privés de vitamine D. Ces différences sont hautement significatives (rapports critiques : 8-9).

Dans le cas des pariétaux et des incisives, il est important de souligner que, seule, l'élaboration de la matière osseuse est modifiée par l'administration de vitamine D. Son taux de minéralisation (teneur de la matière sèche en cendres et teneur des cendres en calcium) demeure identique chez les animaux qui reçoivent de la vitamine D et chez ceux qui en sont privés.

Conclusions. — En soumettant de jeunes rats à un régime très pauvre en calcium, il est possible de faire disparaître tout effet quantitatif de la vitamine D sur l'absorption intestinale du calcium et sur sa rétention dans l'organisme. Dans ces conditions, l'introduction de vitamine D dans le régime relève la calcémie jusqu'à un niveau normal et exerce un effet « différentiel » sur l'élaboration de la matière osseuse : le développement

des pariétaux est plus lent qu'en l'absence de vitamine et celui des incisives est plus rapide, tandis que la croissance du fémur, de l'humérus et du sacrum n'est pas modifiée. En aucun cas, pourtant, on n'observe de changements dans le taux de minéralisation de la matière osseuse.

(1) L'obtention de balances calciques négatives chez le Rat en croissance est extrêmement difficile. Lorsqu'il est soumis à un régime de taux calcique très bas, ses pertes de calcium endogène deviennent remarquablement faibles.

(2) Par les méthodes décrites dans : P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiologie*, 44, 1952, p. 123.

(3) J. Causeret, *Ann. Zootechnie*, 5, 1955, p. 5.

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I. N. R. A.*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

BIOLOGIE. — *Électrophorèse en gel d'amidon des protéines du sérum de* Carcinus mænas *Linné*. Note de M. **René Frentz**, présentée par M. Louis Fage.

L'adaptation de la technique d'électrophorèse en gel d'amidon à l'étude du sérum de *Carcinus mænas* donne des renseignements intéressants sur les protéines de ce milieu. Elle élève à 10 le nombre des fractions dénombrées et permet d'attendre des précisions nouvelles sur la physicochimie de l'hémocyanine ainsi que la biologie des Crustacés.

Les différentes techniques d'électrophorèse de zone (papier, gélose) ainsi que l'immuno-électrophorèse, ont permis de récents et notables progrès dans la connaissance des protéines de l'hémolymphe de *Carcinus mænas* (*C. m.*) (1), (2), (3) et des Crustacés Décapodes en général (4), (5).

A ces moyens d'investigation, l'électrophorèse en gel d'amidon de O. Smithies (6) vient d'ajouter des possibilités nouvelles et de remarquables résultats ont déjà été obtenus en sérologie humaine. Il est probable que dans le domaine des Invertébrés cette technique sera tout aussi féconde.

Le gel d'amidon est en effet un milieu dont les pores sont de l'ordre de grandeur des molécules protéiques. De ce fait, il joue en électrophorèse non seulement un rôle de support, mais encore celui de « filtre sélectif » vis-à-vis de molécules de différentes tailles. Or, les travaux de l'École de Svedberg et Pedersen, confirmés par ceux de J. Roche et Y. Derrien (7), ont montré que l'hémocyanine des Invertébrés peut être, chez un même individu, un système polydispersé composé de molécules de tailles et de P. M. différents. Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement électrophorétique en gel d'amidon du liquide cavitaire de *C. m.*

La technique de Smithies a été adaptée à notre sujet de la manière suivante : le gel est réalisé d'après les normes originales à partir d'amidon de pommes de terre hydrolysé pendant 75 mn. Au tampon borate, excellent

pour le sérum humain, nous avons substitué le tampon véronal sodique/HCl (pH 8,2; $\mu = 0,05$) que nous diluons de moitié pour la confection du gel. Cette modification donne des séparations bien meilleures avec le sérum de Crabe. Les électrophorèses ont été faites dans notre nouvelle cuve à usages multiples ([8]) qui permet la réalisation facile de six techniques différentes (papier, gélose, immuno-électrophorèse, micro-immuno-électrophorèse, amidon, gel d'amidon). Elles ont duré de 6 à 8 h sous une tension de 110 V, à la température ambiante. Pour les essais en séries, nous avons mis au point une microméthode dont la durée est réduite à 2 h et qui permet l'analyse simultanée de 18 échantillons. Les colorations ont été faites à l'amidoschwarz suivant le procédé classique. Les détails techniques seront publiés par la suite.

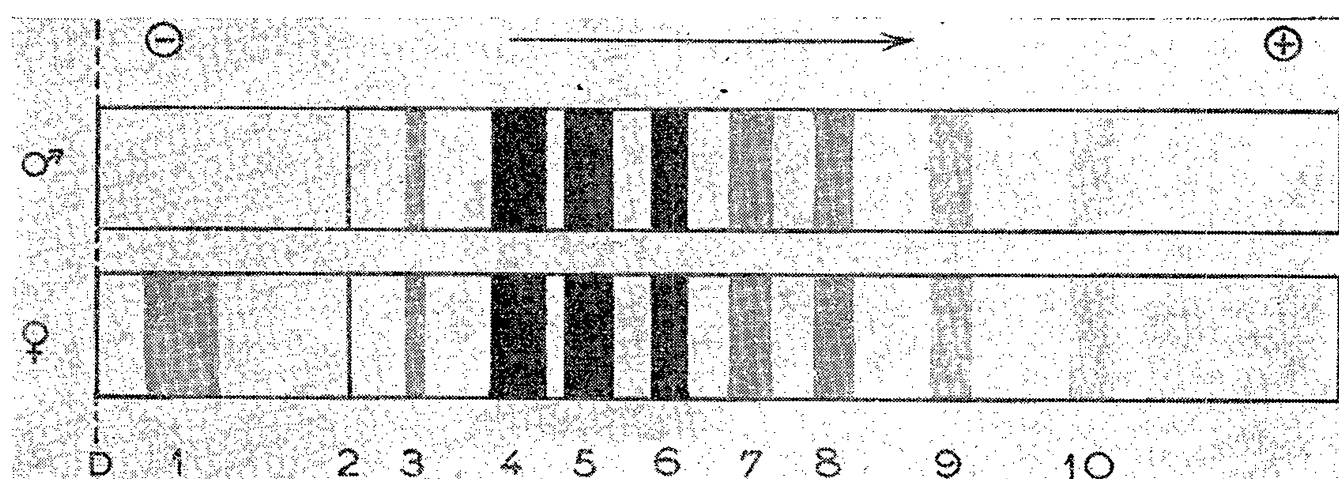


Fig. 1. — Electrophorèses de sérum de *Carcinus mænas* Linné ♂ et ♀. D, ligne de départ.

Dans ces conditions, le sérum de *C. m.* ♂ se sépare en neuf fractions dont la position, la largeur et l'intensité sont schématisées dans la figure 1. Chez les ♀ en vitellogenèse, une bande supplémentaire se place au voisinage de la ligne de départ. En attendant leur identification, ces fractions sont désignées par un numéro d'ordre. D'ores et déjà, par comparaison avec les électrophorèses sur papier et en gélose et par coloration spécifique, il est établi que la fraction 1 représente les lipoprotéines dénommées P dans nos travaux antérieurs. De plus, parmi les trois bandes les plus intenses 4, 5 et 6, contrairement à ce que pensent K. R. Woods et coll. ([9]), seules 4 et 5 sont dues à l'hémocyanine. En effet, la fraction 6 est due aux glycoprotéines caractéristiques de la préparation de la mue (fraction 1 sur papier et en gélose). L'origine des autres bandes n'est pas encore établie.

Les faits ainsi constatés appellent dès à présent quelques remarques :

1° Alors que sur papier et en gélose l'hémocyanine migre plus vite que l'albumine humaine et les glycoprotéines du Crabe, cette situation est inversée en gel d'amidon. L'hémocyanine, très ralentie, se classe dernière et se situe en tampon borate au niveau des haptoglobines humaines.

Ces observations illustrent bien le rôle « filtrant » attribué au gel d'amidon. Les grosses molécules ne s'y déplacent plus seulement suivant leur charge électrique, mais encore en fonction du freinage qu'elles subissent en passant dans les pores. Leur vitesse de migration devient la résultante de ces deux facteurs.

2° L'hémocyanine se manifeste par au moins deux bandes, ce qui confirme bien les données de l'ultracentrifugation et des autres techniques physico-chimiques. Ces deux bandes sont souvent inégales, la fraction 4 étant la plus constante alors que 5 est une variable qui peut s'effacer presque entièrement ou atteindre l'intensité de 4 suivant les individus. Ceci rejoint les conclusions de J. Roche et Y. Derrien qui signalent « que l'existence d'une ou de plusieurs fractions dans les solutions d'hémocyanines à pH 6,15 n'est ni caractéristique de certaines espèces, ni constante chez divers animaux appartenant à l'une de celles-ci ». Il sera du plus haut intérêt d'établir de quels facteurs physiologiques cette pluralité dépend et suivant quels mécanismes elle s'établit. Nous avons essayé de l'influencer par l'action de l'urée mais jusqu'à présent cette méthode n'a pas donné de résultats. D'autres essais sont en cours.

(1) R. Frentz, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1867.
(2) R. Frentz et A. Veillet, *XVe Congrès intern. Zool.*, 1958 (sous presse).
(3) R. Frentz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2204.
(4) E. Zuckerkandl, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1959, p. 39.
(5) Y. De Haene, *IVe Coll. des Protéines des Milieux biologiques*, Bruges, 1956, p. 125.
(6) *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
(7) *C. R. Soc. Biol.*, 131, 1939, p. 386.
(8) R. Frentz, *Clin. Chim. Acta*, 1959 (sous presse).
(9) *Science*, 127, 1958, p. 519.

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE. — *Maintien du pouvoir fécondant du sperme de Verrat en présence de gaz carbonique* (1). Note de MM. **François du Mesnil du Buisson** et **Louis Dauzier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'insémination artificielle dans l'espèce porcine se place parmi les techniques qui sont susceptibles d'apporter à l'agriculteur à la fois une augmentation du niveau de production de ses animaux et la suppression d'un travail long et fastidieux comme il en existe beaucoup dans l'exploitation de la terre et des animaux.

Jusqu'à ce jour, deux obstacles s'opposaient à son utilisation : d'une part la difficulté à détecter l'œstrus de la Truie, d'autre part l'abaissement rapide de pouvoir fécondant du sperme conservé *in vitro*. Le travail que nous rapportons ici nous a permis de lever le second obstacle.

Normalement à la température de 15° C, le sperme de Verrat pur, non dilué, se conserve peu de temps : après 5 jours, il ne reste en général plus de spermatozoïdes vivants (2).

Mais comme nous l'avions suggéré déjà en 1957 (2), à la suite de recherches montrant l'avantage de diluer à l'aide d'une solution contenant du bicarbonate de sodium, la conservation du sperme sous atmosphère de gaz carbonique améliore considé rablement la survie; après 8 jours, à 15° C, 40 % des spermatozoïdes sont encore vivants (3).

Parallèlement à nos recherches, Van Demark et Sharma (4) ont montré l'intérêt d'un dilueur saturé de gaz carbonique pour le maintien pendant plusieurs jours du pouvoir fécondant du sperme de Taureau à la température ambiante.

En utilisant le dilueur proposé par ces auteurs, mais *sans jaune d'œuf*, avec une dilution égale à deux fois, nous avons observé encore 20 % de spermatozoïdes vivants après 20 jours de conservation à la température de 15° C.

Ces bons résultats de conservation de la survie nous ont conduits à étudier le maintien du pouvoir fécondant du sperme de Verrat ainsi dilué.

En utilisant du sperme conservé quelques heures dans un dilueur contenant du jaune d'œuf, nous avions obtenu (5) 63 % de Truies pleines après une insémination et montré que le pouvoir fécondant baissait dès la 6e heure de conservation. Ce pourcentage est comparable à ceux publiés par d'autres auteurs qui inséminèrent avec de la semence conservée, pure ou diluée, le même laps de temps (6), (7), (8), (9), (10), (11).

Cependant, certains de ces auteurs ont encore obtenu des résultats satisfaisants pendant les 24 premières heures de conservation (7), (6), (8), (10), (11). Mais les quelques résultats rapportés avec du sperme conservé deux jours (7), (10), (11), (12) montrent, pour la plupart, une baisse considérable du pouvoir fécondant et ne portent d'ailleurs que sur très peu d'animaux.

Après 3 jours de conservation, les expériences sont exceptionnelles et les naissances rares : Dziuk (9) obtient 32 % de Truies pleines (50 Truies) avec du sperme conservé 3 jours en présence de bicarbonate-glucose-jaune d'œuf, et Coronel et Masankay-Arenas (13) signalent une Truie fécondée avec du sperme utilisé 5 jours après la collecte.

Ces résultats expliquent pourquoi nous avons expérimenté sur le pouvoir fécondant du sperme de Verrat principalement après 3 jours de conservation. Le sperme a été conservé prédilué en ampoules scellées de 50 ou 60 ml soit à 15°, soit à la température ambiante; le jaune d'œuf n'a pas été utilisé. De jeunes Truies qui n'ont jamais porté et dont l'œstrus a été contrôlé deux fois par jour avec un Verrat ont été inséminées une fois au cours de la première moitié des chaleurs. Chaque Truie a reçu, au moment

de l'insémination artificielle, le contenu d'une ampoule, soit 7 à 12 milliards de spermatozoïdes dilués extemporanément avec le même dilueur ne contenant pas de gaz carbonique de manière à amener le volume inséminé à 250 ml, le gaz carbonique n'étant pas nécessaire au cours de la seconde dilution.

Le tableau montre, qu'après 3 jours de conservation, on obtient un pourcentage de Truies pleines égal à ce qui était obtenu seulement après quelques heures de conservation avec les modes de dilution classiques. Au sixième jour de conservation, 50 % des Truies sont encore fécondées.

Température de conservation ([a]).	Intervalle entre la collecte et l'insémination en jours ([a]).	J_1 et J_2.	J_3.	J_4.	J_5.	J_6.
Ambiant (17-22°C)	Nombre d'inséminations pratiquées..........	10	15	20	–	–
	Réussite après une intervention ([b]) (%).....	90	66,5	40	–	–
15°C	Nombre d'inséminations pratiquées..........	–	18	16	18	16
	Réussite après une intervention ([b]) (%).....	–	72,1	62,5	61,1	50

([a]) J_0 étant le jour de la collecte, J_1 le lendemain du jour de la collecte, etc.

([b]) Calculé après vérification du nombre des gestations (15 jours ou plus après l'insémination).

([c]) Composition du dilueur : citrate trisodique $11 H_2O$, 24,280 g; bicarbonate de sodium, 2,1 g; chlorure de potassium, 0,4 g; glucose anhydre, 3,0 g; para-aminophényl-sulfamide, 3,0 g; pénicilline, 1 000 000 U.I.; streptomycine, 1 g pour un litre d'eau distillée. Barbotage du CO_2 pendant 10 mn; pH 6,3-6,4.

Le nombre de porcelets obtenus semble normal, au moins pendant les quatre premiers jours (8,6 en moyenne sur 52 portées); en J_5 et J_6, le nombre de porcelets plus réduit dans notre échantillon (6,2 sur 15 portées) fait penser à une faible fécondation ou à une résorption embryonnaire plus importante. Enfin, ces résultats soulignent l'utilité du maintien du sperme à 15° C, plutôt qu'à 17-22° C (température ambiante) : différence de 20 % dans les résultats dès le quatrième jour.

En résumé, l'utilisation d'un dilueur saturé de gaz carbonique en l'absence de milieu biologique, a permis un maintien de la survie et de la motilité des spermatozoïdes du Verrat pendant 8 jours et de leur pouvoir fécondant dans des conditions jamais atteintes auparavant : après 3 et 6 jours de conservation, on a obtenu respectivement 27 et 50 % de Truies effectivement gestantes.

(1) Avec la collaboration technique de J. Goussopoulos et J.-P. Vincent.

(2) F. du Mesnil du Buisson, *Ann. Zootech.*, 4, 1957, p. 391.
(3) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, 1959 (sous presse).
(4) N. L. Van Demark et U. D. Sharma, *J. Dairy Sc.*, 40, p. 438.
(5) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, 4, 1957, p. 401.

([6]) A. V. KVASNISKI et L. A. KONUKHOVA, *Vest Selskokhoz. Nauki*, fasc. 5, 1958, p. 68.
([7]) S. ITO, T. NIWA et A. KUDO, *Jap. J. Zootech. Sc.*, 19, 1949, p. 113.
([8]) T. NIWA, *Artificial Insemination with Swine in Japan*, *Nat. Inst. of Agric. Sc.*, 1958, un fascicule.
([9]) P. J. DZIUK et G. H. HENSHAW, *J. Amin. Sc.*, 17, 1958, p. 554.
([10]) C. POLGE, *Vet. Rec.*, 68, 1956, p. 62.
([11]) J. AAMDAL et I. HOGSET, *J. Amer. Vet. Med. Ass.*, 131, 1957, p. 59.
([12]) C. POLGE (Communication personnelle), 1957.
([13]) A. B. CORONEL et MASANKAY-ARENAS, *Phillip. J. Animal Ind.*, 15, 1954, p. 43.

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du mode d'action de la nystatine sur* Candida albicans. Note de MM. **Roger Osteux, Tran-Van-Ky** et **Jean Biguet**, présentée par M. René Fabre.

Des cellules de *Candida albicans* marquées par ^{32}P laissent exsuder dans le milieu environnant des quantités importantes d'ions phosphoriques quand elles sont mises en présence de nystatine; l'action antifongique de cette substance paraît donc en rapport avec une modification de la perméabilité de la membrane cellulaire.

Dans une Publication précédente ([1]), nous avons décrit la vitesse d'apparition, dans les milieux de culture de *Candida albicans*, des acides organiques qui constituent habituellement les étapes du cycle citrique. En faisant croître ce microorganisme en présence de doses croissantes de nystatine, nous avons constaté que ces acides organiques apparaissaient dans le même ordre, mais beaucoup plus rapidement que dans les conditions normales. Cette observation a été le point de départ d'une hypothèse suivant laquelle la nystatine agirait électivement sur les membranes cellulaires du microorganisme sensible en modifiant leur perméabilité : cette modification entraînerait la fuite de métabolites essentiels et, par suite, une « carence » qui serait responsable de l'action fongistatique ou fongicide, suivant le degré d'altération. Pour déceler ces variations éventuelles de la perméabilité cellulaire de *C. albicans*, nous avons pensé qu'il serait commode de suivre le passage dans le milieu de culture de dérivés de l'acide phosphorique intra-cellulaires marqués par le radio-phosphore. Les cellules de levures « marquées » sont obtenues par culture de 96 h sur milieu liquide de Sabouraud réparti en tubes de 60 ml et contenant par tube 10 μc de PO_4Na_2H radioactif. Les cellules sont recueillies par centrifugation et lavées trois fois avec du sérum physiologique; le culot est mis en suspension dans 50 ml de sérum physiologique et constitue le matériel de départ.

a. Action de la nystatine à concentration croissante. — La nystatine est dissoute dans le propylène-glycol à la dose de 1 mg pour 10 ml (le propylène-glycol est sans action sur *Candida albicans*, mais les essais-témoins sont néanmoins réalisés en présence d'une même quantité de ce solvant).

La suspension de cellules de *C. albicans* marquées est diluée et répartie dans une série de tubes, dans lesquels on ajoute des doses croissantes de la solution de nystatine. On laisse en contact pendant 60 mn à 37° C, on centrifuge et la radioactivité du liquide limpide surnageant est mesurée et exprimée en impulsions par minute pour un même volume de surnageant. Le tableau ci-dessous reproduit un exemple des résultats que nous avons obtenus constamment au cours de nos expériences.

Concentration en nystatine (μg par ml)	0	2,5	5	7,5	10
Nombre de coups par minute....................	22	60	125	161	220

b. Action de la nystatine à concentration constante en fonction du temps. — On met en incubation à 37° C une série de tubes contenant la même quantité de suspension de levure marquée sans nystatine et une autre série additionnée de 10 μg de nystatine par millilitre. On prélève un tube de chaque série après 15, 30 mn, etc., et l'on mesure la radioactivité du liquide surnageant après centrifugation immédiate, comme précédemment.

Temps de contact (mn)	15	30	45	60	90	120
Nombre de coups-minute :						
Sans nystatine....................	30	28	29	30	31	29
Avec nystatine	50	85	135	200	190	180

De ces deux séries d'essais, il ressort que la nystatine agit rapidement sur *C. albicans* et entraîne la sortie de dérivés phosphorylés marqués hors des cellules avec une vitesse qui est fonction : 1° de la concentration en antibiotique (qui est toujours faible et de l'ordre des concentrations fongistatiques); 2° du temps d'action, le maximum étant atteint en 1 h.

L'étude en chromatographie de partage sur papier et autoradiographie des chromatogrammes montre que le radio-phosphore exsudé est presque entièrement sous forme d'ions orthophosphoriques; nous avons vérifié l'absence de phosphatase extra-cellulaire, ce qui n'est pas en faveur de l'hydrolyse de dérivés phosphorylés préexistants.

Il restait à vérifier si cet effet de la nystatine sur *C. albicans* était bien spécifique et en rapport avec l'activité antibiotique de cette substance à spectre d'action très réduit; on pouvait se demander si d'autres antibiotiques, auxquels *C. albicans* est pratiquement insensible, ne modifiaient pas la perméabilité cellulaire d'une façon analogue. Or, nous avons pu constater, dans trois séries d'expériences identiques aux précédentes, que les suspensions de *C. albicans* marquées au radio-phosphore se comportaient normalement en présence d'auréomycine et de pénicilline et ne libéraient pratiquement pas de radicaux phosphoriques. D'autre part, des suspensions de microorganismes marqués au ^{32}P et insensibles à la nystatine, comme *Staphyloccocus aureus* (Oxford) et *Clostridium Welchii* S. R. 12,

ne libèrent en présence de l'antifongique aucune substance radioactive. Il en est d'ailleurs de même quand ces microorganismes sont mis en présence d'auréomycine et de pénicilline, auxquelles ils sont cependant très sensibles.

Conclusion. — Le mécanisme d'action de la nystatine sur *C. albicans* paraît bien impliquer des modifications de la perméabilité cellulaire; la comparaison avec d'autres antibiotiques et d'autres microorganismes révèle, en effet, des rapports étroits entre l'activité antifongique très spécifique de la nystatine et son action sur les échanges entre les cellules de levure et le milieu où elles baignent.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 512.

(*Laboratoires de Chimie biologique et de Parasitologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

GÉNÉTIQUE. — Triticum hispahanicum *: une nouvelle espèce de Blé cultivé originaire d'Iran.* Note de M. **Henri Heslot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude d'un échantillon de Blé cultivé originaire d'Iran conduit à lui reconnaître des caractères suffisamment particuliers pour justifier la création de l'espèce nouvelle *Triticum ispahanicum*.

A l'occasion d'une mission qu'il a effectuée en Iran, au cours de l'été 1957, M. le Professeur Viennot-Bourgin a rapporté à mon intention divers échantillons de Blés cultivés.

L'un d'entre eux m'est d'emblée apparu comme un type inconnu, représentant vraisemblablement une espèce nouvelle. Un comptage des chromosomes dans les méristèmes radiculaires a donné $2n = 28$.

J'ai pris contact avec M. Ataï, professeur à l'Université d'Agriculture de Karadj (Iran) en lui demandant s'il lui était possible de m'indiquer l'origine de ce Blé et en le priant de m'envoyer des graines de formes voisines qui pourraient être éventuellement en sa possession.

M. Ataï m'a fait parvenir quelques épis d'un Blé cultivé dans la région d'Ispahan qui, de fait, s'est révélé être étroitement apparenté au type initialement récolté. Les deux formes sont à considérer comme deux variétés d'une même espèce. Toutes deux ont $2n = 28$ chromosomes.

Au cours de la saison 1958, j'ai cultivé ces Blés à Paris. Simultanément, j'ai envoyé des graines du premier type à M. le Professeur Zhukovsky, directeur de l'Institut de Botanique appliquée et d'Amélioration des plantes de Léningrad et à son collaborateur, M. le Docteur Jakubziner,

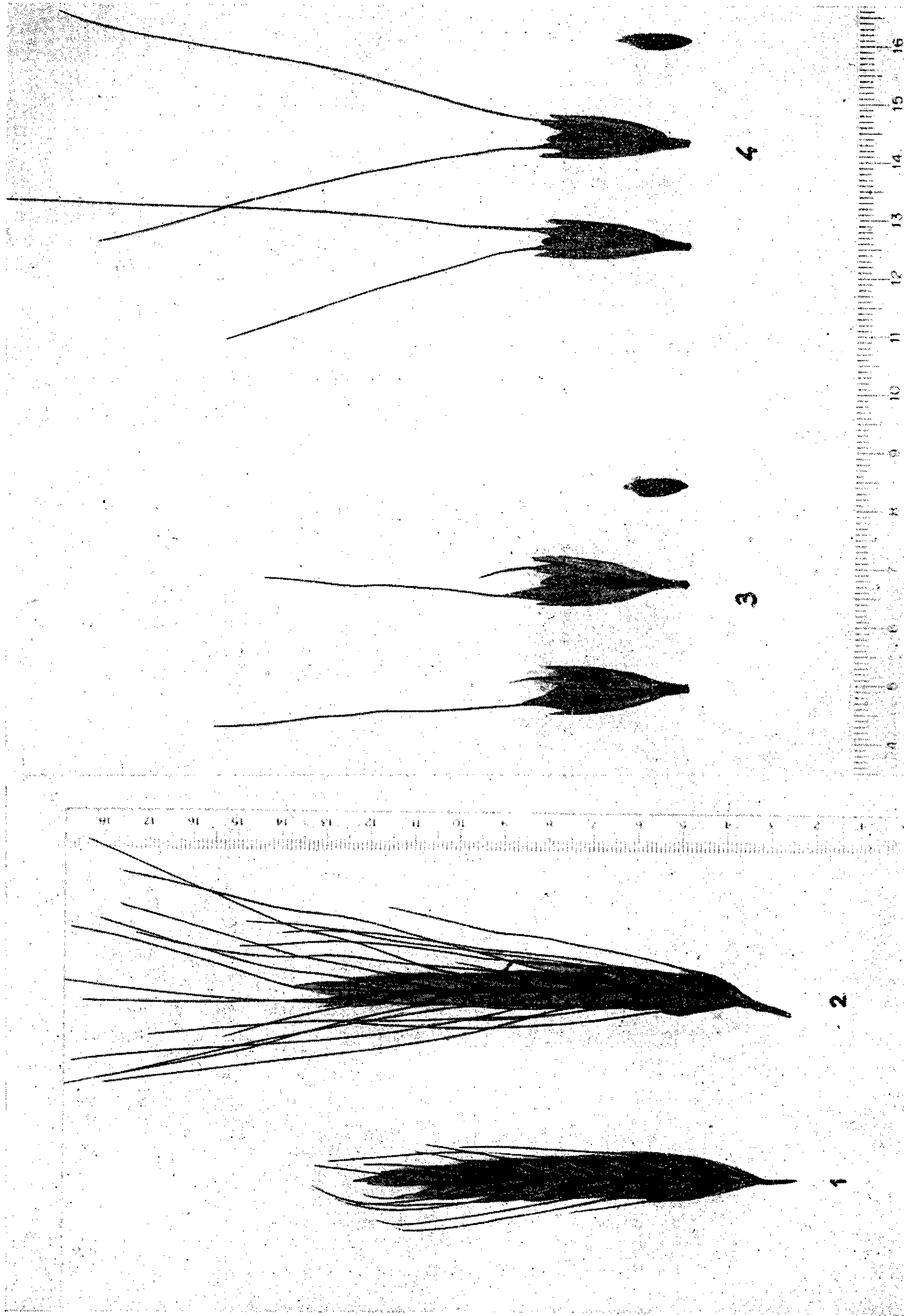


Fig. 1. — Epi de *Triticum ispahanicum* var. *uniaristatum*.
Fig. 2. — Épi de *Triticum ispahanicum* var. *biaristatum*.
Fig. 3. — Épillets et grain de la var. *uniaristatum*.
Fig. 4. — Épillets et grains de la var. *biaristatum*.

chef de la section des Blés de cet Institut. Ce Blé a été semé et examiné à la Station d'essais de Tachkent, en Asie centrale.

Au terme de cet examen, MM. Zhukovsky et Jakubziner sont parvenus à une conclusion identique à la mienne, à savoir qu'il s'agit d'une espèce nouvelle. Entre temps, M. Ataï me fournissait les indications suivantes sur l'échantillon qu'il m'avait fait parvenir : « Ce Blé est cultivé presque à l'état pur sur une aire restreinte dans quelques villages du canton de Vazrak (région de Faridan, Province d'Ispahan), à une altitude de 2 000-2 500 m. C'est un Blé alternatif. Sa culture est pratiquée avec irrigation. Pour le moissonner, on pratique deux battages. »

Cette façon de procéder s'explique sans doute par le fait que le grain — sans être à proprement parler vêtu — est cependant étroitement enfermé dans les glumes et les glumelles.

A cette espèce nouvelle, je propose de donner le nom et la diagnose qui suivent :

Triticum ispahanicum sp. nob. : Planta annua, æstiva, ad 90-100 cm alta; culmus erectus. Foliæ leviter villosæ. Spica oblonga ad 9-10 cm longa, 10-11 mm lata, maturatione lutea, glabra, semidensa ($d = 20\text{-}22$). Spiculæ binifloræ et trifloræ. Glumæ elongatæ ad 12-15 mm, angustæ (2 mm), brevidentatæ (0-1 mm). Rachis maturatione fragilis. Pili rachidis articulorum breves, luteoli. $2n = 28$.

1. Spiculæ uniaristatæ. Arista brevis, ad 6-8 cm, subridiga : var. *uniaristatum*.

2. Spiculæ biaristatæ. Aristæ inæqualæ ad 10-11 cm : var. *biaristatum*.

Habitat : Iran, Ispahan. $h = 2\,000\text{-}2\,500$ m.

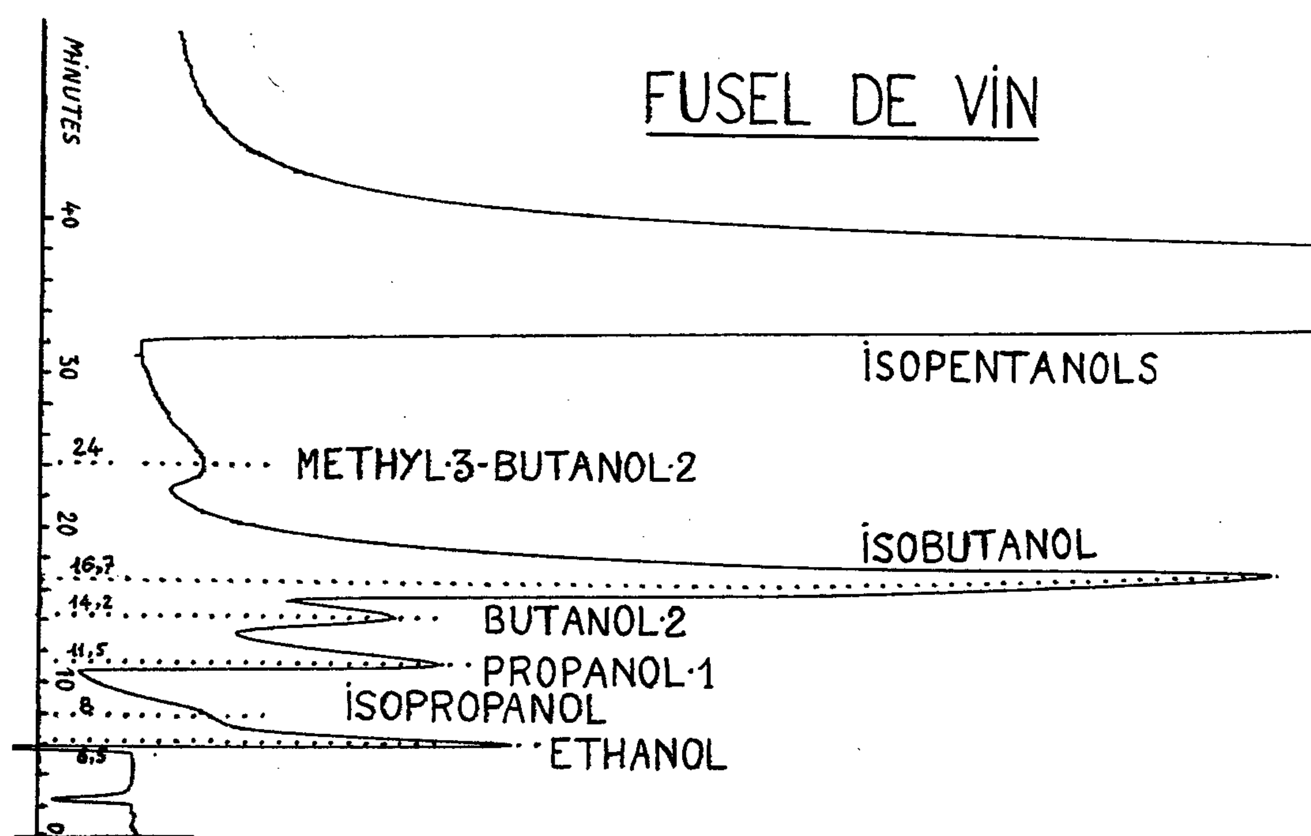
MM. Zhukovsky et Jakubziner ont coopéré à la rédaction de cette diagnose.

(Institut National Agronomique.)

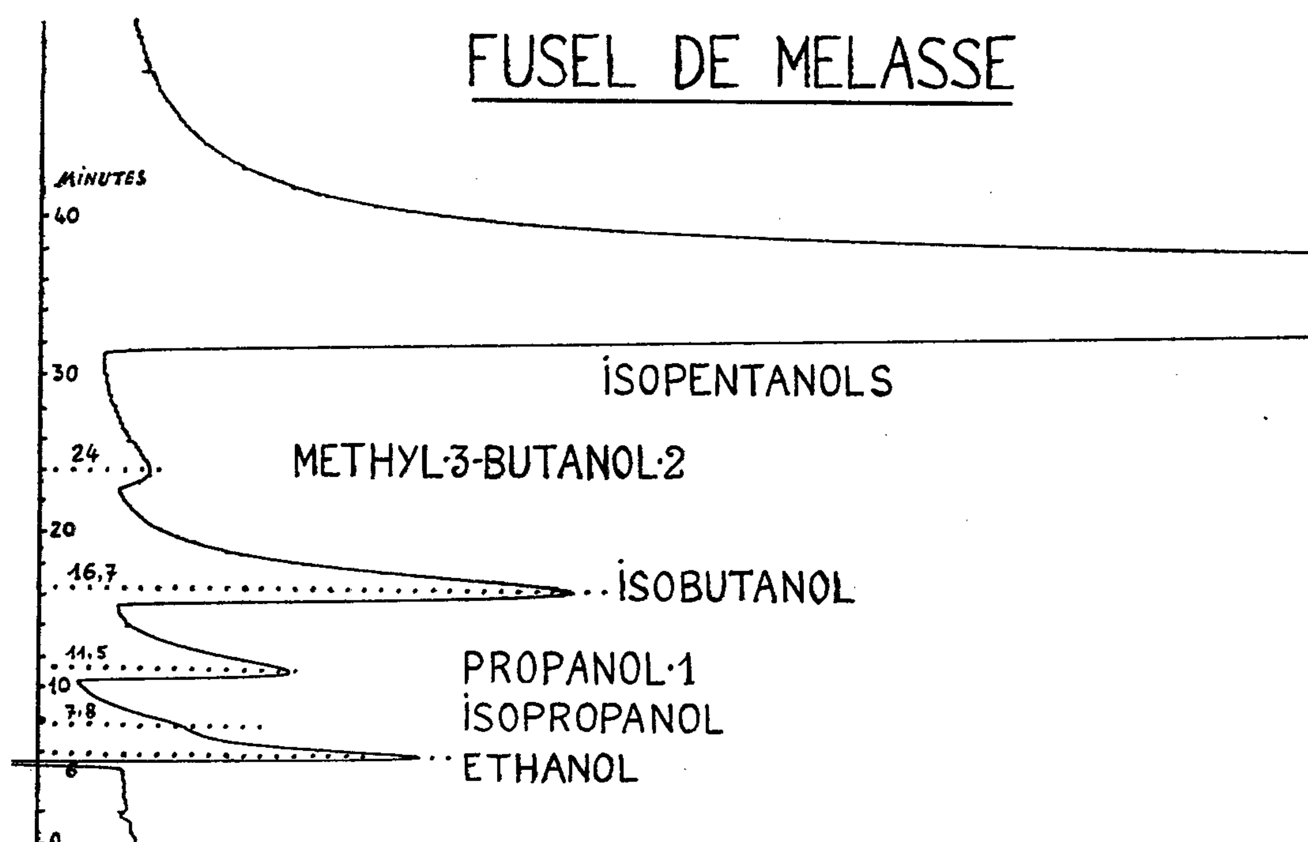
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de méthyl-3 butanol-2 (isopropylméthylcarbinol) et de pentanol-3 (diéthylcarbinol) dans les produits de la fermentation alcoolique.* Note de MM. **Jacques Baraud** et **Louis Genevois**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étudié, au moyen de la chromatographie dite en phase vapeur, divers échantillons de fusels provenant de fermentations vinaires, ou de fermentations de jus ou de mélasses de betteraves. La colonne adsorbante d'une longueur de 4 m était constituée par de la célite à 30 % de silicone; elle était chauffée à 80°, et parcourue par un courant d'azote circulant à raison de 0,9 l/mn, la pression d'entrée dans l'appareil était de 645 mm Hg, la pression de sortie de 550 mm Hg; l'appareil utilisé était

celui de Griffin and George. Dans les fusels de vin, nous avons trouvé : éthanol, traces d'isopropanol, propanol normal et butanol secondaire en quantités du même ordre, isobutanol en assez grande quantité, le méthyl-3



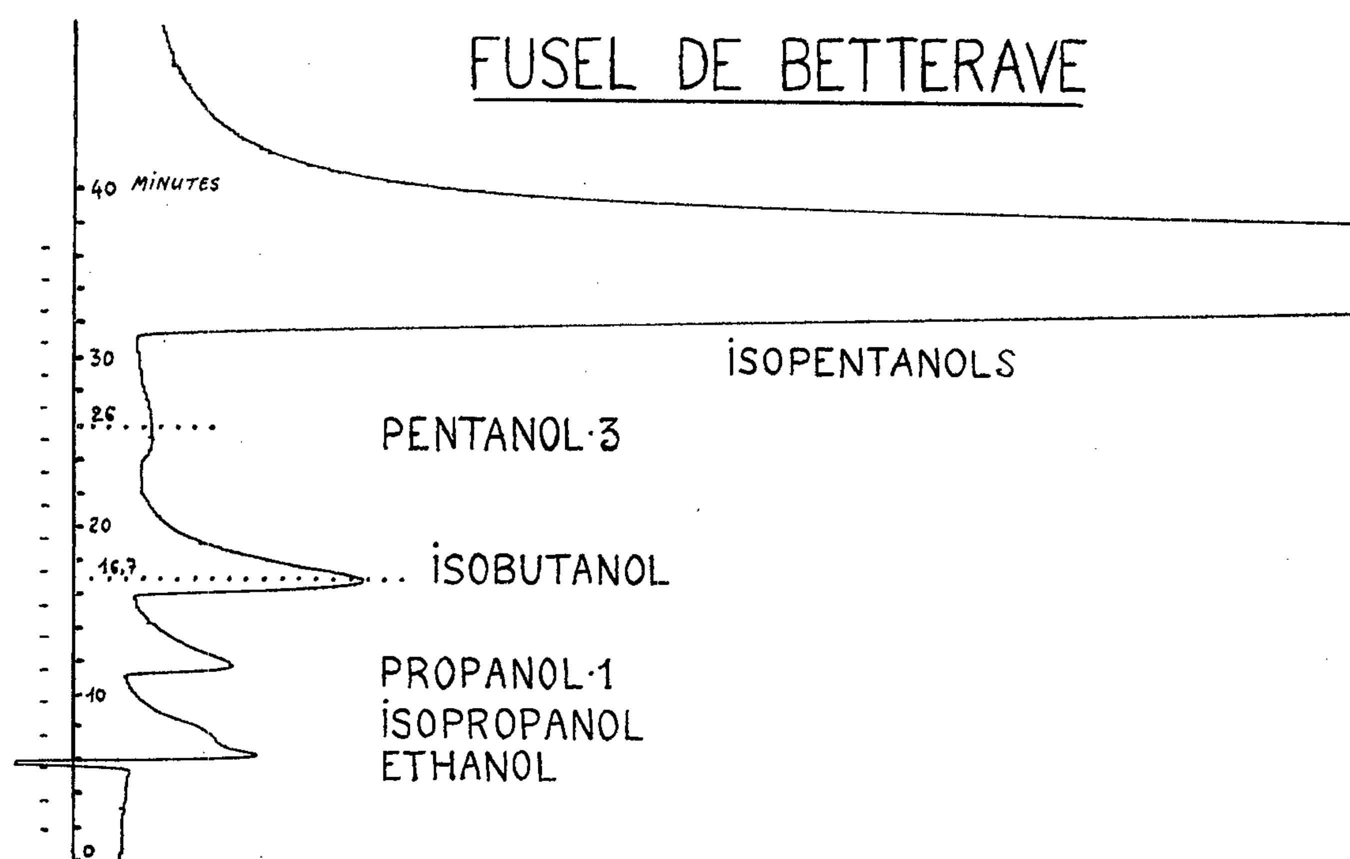
butanol-2, qui sortait au bout de 24 mn, et qui a été identifié par addition de produit synthétique; les alcools isoamyliques actif et inactif sortaient



au bout de 35 mn, sans être séparés dans notre dispositif; enfin, l'hexanol normal sortait au bout de 1 h 35 mn.

Dans les fusels de mélasse et de jus de betteraves, le butanol secondaire est absent, l'isobutanol en quantité nettement plus faible que dans les

fusels de vin; dans les fusels de mélasse étudiés, le méthyl-3 butanol-2 est aussi net que dans les fusels de vin.



Par contre, dans les fusels de betterave, ce dernier alcool semble absent et remplacé par le pentanol-3, identifié par addition du produit synthétique; ce corps, qui bout à 115°, passe 2 mn plus tard que le méthyl-3 butanol-2, qui bout à 112°.

Dans les fusels de vin, la présence de méthyl-3 butanol-2 a été retrouvée dans les fractions distillant entre 105 et 120° par la spectrographie infrarouge et par le spectre Raman.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet de la carence en vitamine* C *sur le métabolisme du calcium chez le Cobaye*. Note de MM. **Georges Manoussos** et **Gérard Milhaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons mesuré chez le Cobaye la vitesse de fixation du calcium sur l'os et la grandeur du fonds commun calcique chez des animaux normaux, carencés partiellement et totalement en vitamine.

L'emploi du calcium radioactif permet de mesurer chez l'Homme ou l'animal vivant un certain nombre de grandeurs importantes relatives au métabolisme du calcium, en particulier la vitesse de fixation du calcium sur l'os et le fonds commun calcique (masse de calcium de l'organisme rapidement en équilibre avec le calcium sanguin) [1].

On sait, d'autre part, que la carence en vitamine C provoque des lésions ostéoarticulaires caractéristiques cliniquement et histologiquement. Tou-

tefois, les répercussions de cette avitaminose sur la vitesse de fixation du calcium sur l'os et sur le fonds commun calcique ne sont pas connues et nous nous sommes efforcés, dans ce travail, de les établir chez le Cobaye.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Animaux et régimes.* — On soumet quatre lots de dix cobayes mâles âgés de deux mois et demi et pesant environ 400 g, à quatre régimes différents :

a. Régime I. — Carence totale en acide ascorbique selon Mouriquand et Michel (2). Ce régime comprend du foin très sec (25 μg de vitamine C par kilogramme), de l'orge moulue et de l'eau à volonté.

b. Régime II. — Identique au régime I mais supplémenté par l'ingestion quotidienne de 0,5 mg d'acide ascorbique.

c. Régime III. — Identique au régime I mais supplémenté par l'ingestion quotidienne de 40 mg d'acide ascorbique.

d. Régime IV. — Foin frais, orge moulue, betteraves, carottes, légumes verts.

Le régime I correspond à une carence totale en acide ascorbique; le régime II à une carence partielle; le régime III corrige la carence en vitamine C et les animaux ayant reçu ce régime sont appelés « animaux témoins »; enfin, le régime IV représente une alimentation équilibrée et les animaux ayant reçu ce régime sont appelés « animaux de contrôle ».

2. *Utilisation du calcium* 45. — On injecte par voie intraveineuse 300 μC de ^{45}Ca sous forme de Cl_2Ca (150 μg) entre le 20e et le 22e jour après le début de la mise au régime. La radioactivité spécifique du calcium sanguin est mesurée aux 2e, 4e et 6e heures après l'injection. Les selles et l'urine sont recueillies séparément et leur radioactivité totale est mesurée. Les résultats sont interprétés selon la méthode décrite d'autre part (1).

3. *Examens anatomopathologiques.* — Après la dernière prise de sang les animaux sont sacrifiés et une patte postérieure est prélevée.

RÉSULTATS. — Le tableau I rapporte les résultats d'animaux soumis aux quatre régimes.

TABLEAU I.

	Vitesse de fixation sur l'os (mg/h).	Vitesse d'excrétion urinaire (mg/h).	Vitesse d'excrétion fécale (mg/h).	Fonds commun calcique (mg).	Variation de poids en 3 semaines (% du poids de départ).
Carence totale	2,2	0,5	0,9	9,4	— 32
	3,3	0,6	0,6	8,5	— 27
Carence partielle	7,8	0,7	0,8	40	+ 1
	6,4	0,6	0,5	33	— 2
	7,7	0,8	0,6	36	— 2
Animaux témoins	9,3	0,5	0,4	32	+ 13
	9,2	0,6	0,5	26	+ 13
Animaux de contrôle	9,5	0,9	0,7	45	+ 30
	9,9	0,8	0,8	38	+ 27

Il ressort de ce tableau que les excrétions urinaires et fécales ne sont pas modifiées par les régimes. Les animaux témoins ont une moins bonne croissance que les animaux de contrôle bien que les vitesses de fixation sur l'os soient voisines et le fonds commun calcique légèrement plus faible. Chez les animaux partiellement carencés, il n'y a pas de variation du poids ni de la masse du fonds commun, seule la vitesse de fixation est abaissée de 25 %. Chez les animaux en carence totale la perte de poids est de 30 % et le fonds commun calcique, aussi bien que la vitesse de fixation sur l'os, ne représentent plus qu'une faible fraction de la valeur normale.

Pour préciser les variations observées, nous avons fait deux autres sortes d'expériences :

1° Correction de la carence partielle par administration, pendant trois semaines, du régime III;

2° Mise en carence totale d'un animal de contrôle par administration, pendant trois semaines, du régime I.

Le tableau II rapporte les résultats.

TABLEAU II.

		Vitesse				
		de fixation sur l'os (mg/h).	d'excrétion urinaire (mg/h).	d'excrétion fécale (mg/h).	Fonds commun calcique (mg).	Variation de poids en 3 semaines (% du poids de départ).
Corection de la carence partielle	Avant...	7,7	0,8	0,6	36	— 2
	Après...	9,6	0,7	0,8	41	+ 25
Mise en carence totale	Avant...	9,9	0,8	0,8	38	+ 27
	Après...	4,5	0,7	0,7	18	— 29

Ces résultats s'accordent avec ceux du tableau I, puisque la correction de la carence partielle rétablit des valeurs normales pour la vitesse de fixation sur l'os et le fonds commun, et que la mise en carence totale d'un animal de contrôle détermine un abaissement important de ces deux grandeurs.

Les examens macroscopiques et microscopiques de l'articulation tibio-fémorale et du tissu musculaire faits par le Professeur Rutishauser et le Docteur Lagier ont montré des modifications caractéristiques, soit d'une carence totale, soit d'une carence partielle en acide ascorbique en accord avec les prévisions expérimentales.

CONCLUSION. — L'avitaminose C expérimentale provoque, chez le Cobaye, des perturbations importantes du métabolisme du calcium qui se traduisent par une diminution de la vitesse de fixation du calcium sur l'os et de la masse du fonds commun calcique. L'administration de vitamine C à des animaux carencés rétablit la normalité de ces deux grandeurs.

(1) G. MILHAUD et J. P. AUBERT, *Semaine des Hôpitaux, Pathologie et Biologie*, 34, 1958, p. 407.

(2) G. MOURIQUAND, *Vitamines et carences alimentaires*, Albin Michel, Paris, 1942, p. 117.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la caractérisation et l'isolement par chromatographie et électrophorèse sur papier de substances observées au cours de la mélanogénèse* in vitro. Note de Mlle **SIMONE BOUCHILLOUX** et Mme **ANNIE KODJA**, présentée par M. René Fabre.

L'utilisation de la chromatographie et le l'électrophorèse sur papier pour l'étude de la mélanogénèse *in vitro* nous a conduits à observer et à isoler en petites quantités un certain nombre de substances, identifiées ou non, susceptibles d'être des intermédiaires ou des produits de transformation de ceux-ci.

La L-DOPA, l'hydroxytyramine (OH-tyra) et la nor-adrénaline (nor-adré) en solution dans l'eau bidistillée (1) ont été oxydées pendant des temps variables par Ag_2O ou par une polyphénoloxydase de champignon (P.P.O.) purifiée (2), tous deux en quantité sub-optimale. Les filtrats de l'oxydation chimique ou les essais enzymatiques ont éventuellement été additionnés de divers « réducteurs », en quantité minimale pour obtenir une disparition de la coloration rouge : $S_2O_4Na_2$ à l'état sec, formaldéhyde-sulfoxylate de sodium, SO_3Na_2 à pH acide, acide ascorbique, BH_4K. La chromatographie a été effectuée selon les méthodes classiques mais avec les précautions nécessitées par l'instabilité de la plupart des substances rencontrées : séchage à froid, rapidité d'exécution, emploi de papiers Whatman (1 ou 3 MM) préalablement lavés (3) pour les migrations dans l'eau, de préférence mais non exclusivement, pour celles dans le butanol-acide acétique — eau (78-17-5). Avant révélation par le réactif choisi on note les taches pigmentées spontanées (P) ainsi que les substances fluorescentes (F) par examen en lumière de Wood. L'isolement, par élution dans l'eau, de petites quantités des corps repérés a été effectué à l'obscurité et les spectres enregistrés avec un spectrophotomètre « Beckman DK_2 ».

Les électrophorèses ont été réalisées sur papier Whatman 1 en présence d'un tampon acétate d'ammonium 0,15 M de pH 6,7 (24 V/cm, 0,8 mA/cm, $t = 3$ h 1/2).

Le tableau ci-joint indique les principales substances objectivées et leurs réactions ou propriétés caractéristiques.

Avec la L-DOPA on observe principalement une tache pigmentée quinonique P (stable seulement en migration dans l'eau) et deux substances indoliques, *o*-dihydroxylées, fluorescentes en bleu et violet, F_1 et F_2. F_1 est comparativement plus abondant après migration dans le butanol acétique qu'après migration dans l'eau, et en général après acidification. F_1 et F_2, oxydables par la P.P.O., sont issus de la transformation de P (vraisemblablement le DOPA-chrome), soit *in vitro*, soit même sur papier (une chromatographie bidimensionnelle en eau le démontre). F_2 a été identifié au 5.6-dihydroxyindole par comparaison de ses caractères chromatographiques et spectrophotométriques à ceux du corps de référence (4). F_1 absent des milieux d'oxydation de OH-tyra

et de nor-adré est très vraisemblablement l'acide 5.6-dihydroxyindole-2-carboxylique, son spectre d'absorption en ultraviolet étant très comparable à celui du dérivé méthoxy correspondant ([5]). Enfin une faible fluorescence jaune réductrice, indolique, oxydable par la P.P.O et de caractère nettement acide n'a pas été identifiée. Son spectre et ses caractères chromatographiques et électrophorétiques sont très voisins de ceux d'une substance fluorescente en jaune présente dans l'oxydation de la nor-adrénaline (F''_j). Il est à remarquer que l'addition de réducteurs en quantités variables n'a pas permis de déceler la forme réduite du DOPA-chrome, mais, avec $S_2O_4Na_2$ et SO_3Na_2, une combinaison, sulfoxylique ou sulfitique, de celui-ci, fluorescent intensément en jaune ([6]).

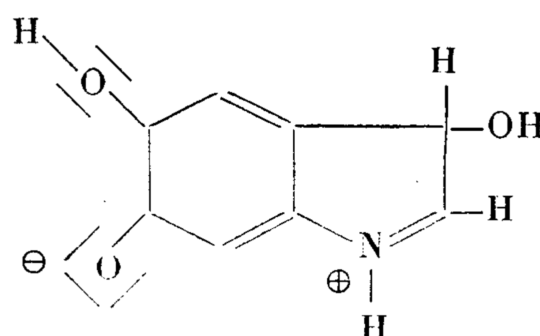
	R_f		Déplacement	Fluorescence	NO_3Ag amm.				R.		Absorption ultraviolette sol. eau bidist.	
	B. A. W_1 ord.	H_2O W_1 lavé.	vers l'anode.	l. de Wood.	rapide.	lent.	R. Pauly.	R. Ehrlich.	phosphomolybdique.	P.P.O.	λ_{max} (mμ).	λ_{min} (mμ).
L-DOPA...	0,09	0,70	+3,2	-	+		+		+	+	280	250
P..........		0,92	+	-		+		+		+	303 470	255 375
F_1.........	0,37	0,55	+2,5	*Bleu*	+		+	+	+	+	313	264
F_2.........	0,65	0,37	+1,9	*Violet*	+		+	+	+	+	298 273	280 244
OH-TYRA..	0,29	0,20	—1	-	+					+		
P′.........		0,70	+	-		+				+		
F_2.........	0,65	0,37	+1,9	*Violet*	+					+	298 273	280 244
NOR-ADRE.	0,19	0,16	0,0	-	+					+	278	247
P″.........		0,75	+	-		+				+	485	
$F''j$.........	0,02	0,93	+7	*Jaune*		+					340	290
FV.........	0,24	0,31	+3,2	*Vert*	+					+	280 380	260

Avec l'hydroxytyramine, on observe : une tache pigmentaire P′ (en eau seulement), le 5.6-dihydroxyindole (F_2) et une substance de fluorescence jaune F'_j non identifiée, mais de caractères chromatographiques et électrophorétiques identiques à ceux de F''_j se formant dans l'oxydation de la nor-adré.

Par chromatographie bidimensionnelle en eau, on constate que P′ se transforme en F_2 et F'_j.

Avec la nor-adrénaline, on observe une tache pigmentée P″ (en eau seulement), deux substances de fluorescence verte FV et jaune F''_j. Par chromatographie bidimensionnelle en eau, P″ (nor-adrénochrome) se transforme en F''_j et en FV. Sur la base des observations de Harley-Mason ([7]) relatives

à l'adrénochrome, nous pensons que F''_{j} pourrait représenter l'ion mixte suivant :



tandis que FV serait le 3.5.6-trihydroxyindole (l'alcalinisation ménagée du nor-adrénochrome l'augmente très fortement). Enfin, on constate qu'en présence de tous les réducteurs utilisés, le nor-adrénochrome se transforme en 5.6-dihydroxyindole (8). Ce processus avait été signalé par Harley-Mason en ce qui concerne l'adrénochrome et récemment confirmé par chromatographie (9). L'importance éventuelle de cette réaction dans l'utilisation biologique des catecholamines comme mélanogènes est à souligner.

(1) Ceci afin d'opérer la chromatographie en l'absence de sels, l'oxydation à des pH compris entre 4,5 et 6,8 ne modifiant que la proportion des substances rencontrées.

(2) Préparée par le Dr Kertesz (D. Kertesz et R. Zito, *Nature*, 179, 1957, p. 1017).

(3) D'abord par un mélange à parties égales d'alcool éthylique et d'acide acétique 2 N ensuite par H_2O.

(4) Le Docteur Beer nous a envoyé un échantillon de 5.6-diacétoxyindole que nous avons hydrolysé selon le protocole qu'il avait précédemment décrit (R. J. S. Beer, K. Clarke et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2223).

(5) H. Mason, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 83.

(6) Le 5.6-dihydroxyindole peut également conduire à ce type de combinaison.

(7) J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1276.

(8) Avec $S_2O_4Na_2$ et SO_3Na_2, une certaine quantité de nor-adrénochrome et éventuellement de 5.6-dihydroxyindole formé se retrouvent sous une forme combinée, fluorescent en jaune.

(9) R. A. Heacok et B. D. Laidlaw, *Nature*, 182, 1958, p. 526.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine-Pharmacie, Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *11 β-hydroxylation de la 17 α-hydroxy-11-désoxycorticostérone et oxydation de la 17 α-hydroxycorticostérone par le système modèle oxygène-ion ferreux-ascorbate.* Note de MM. **André Revol**, **Claude Nofre** et **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'action du système modèle oxygène-Fe^{2+}-ascorbate sur le composé S conduit, à l'image des systèmes biologiques, par 11 β-hydroxylation et 11-oxydation à l'hydrocortisone et à la cortisone. A la lumière de ces résultats, il semble qu'on puisse reconsidérer le rôle de l'acide ascorbique dans la corticostéroïdogénèse ainsi que les mécanismes d'hydroxylation.

Dans une précédente Note (1) nous avons mis en évidence l'action hydroxylante du système modèle d'Udenfriend, oxygène-ion ferreux-ascorbate, vis-à-vis de la désoxycorticostérone, ce qui nous a permis

d'envisager le mécanisme de l'intervention de l'acide ascorbique dans la corticostéroïdogénèse. Dans la présente étude, nous décrivons l'action de ce système modèle sur la 17 α-hydroxy-11-désoxy-corticostérone, précurseur direct, par 11 β-hydroxylation de la 17 α-hydroxy-corticostérone, dans la corticosurrénale.

Nous avons opéré comme suit : le substrat en solution acétonique est ajouté à une solution tampon phosphate M/15 de pH 7,2 à une concentration de $0,3.10^{-3}$ M en présence d'acide ascorbique (56.10^{-3}), d'éthylène diamine tétracétate disodique (26.10^{-3}) et de sulfate ferreux ($5,2.10^{-3}$) et soumis à une oxygénation de 1 h à 37°. Par hydroxylation de la 17 α-hydroxy-11-désoxy-corticostérone (composé S) apparaissent deux nouveaux stéroïdes qui ont été étudiés comparativement à deux substances témoins : 17 α-hydroxycorticostérone (hydrocortisone) et 17 α-hydroxy-11-déhydrocorticostérone (cortisone).

Les stéroïdes ont été séparés par chromatographie sur papier Whatman n° 1 par la méthode ascendante dans le système de solvants : hexane-chloroforme (1 : 3)-formamide/diluée (1 : 1) au méthanol; par la méthode descendante dans les systèmes toluène-propane diol-1.2 et chloroforme-formamide/diluée (1 : 1) au méthanol. Les réactifs d'identification utilisés sont le bleu de tétrazolium, le réactif de Bush, l'acide phosphorique et le trichlorure d'antimoine.

Les deux stéroïdes formés correspondent respectivement à l'hydrocortisone et à la cortisone : ils présentent des migrations chromatographiques et des réactions de caractérisation identiques; mélangés avec des échantillons authentiques de stéroïdes témoins, ils ne donnent qu'une seule tache sur le chromatogramme.

Le dosage des stéroïdes a été effectué par la réaction de Porter et Silber sur les éluats méthanoliques, après séparation chromatographique sur papier. Les stéroïdes récupérés représentent 34 % de la teneur initiale, les proportions relatives du mélange étant de 74,4 % de composé S, 12,6 % d'hydrocortisone et 13 % de cortisone, ce qui représente, déjà, un rendement non négligeable.

La formation de cortisone à partir du composé S nous a incité à rechercher si l'hydrocortisone ne devait être considérée comme l'intermédiaire d'une réaction à processus oxydatif.

Le mode opératoire suivi (hydroxylation et caractérisation) est celui décrit ci-dessus, mais avec un temps d'oxygénation réduit à une demi-heure. A partir de l'hydrocortisone, il a été séparé par chromatographie sept stéroïdes, parmi lesquels la cortisone se trouve être le composé prépondérant. Les 60,6 % de stéroïdes extraits se répartissent en 76,25 % d'hydrocortisone inchangée, 11,40 % de cortisone et 12,35 % de stéroïdes non identifiés.

Ces résultats présentent un parallélisme évident avec les mécanismes biologiques : On sait que la corticosurrénale transforme par 11 β-hydroxylation le composé S en hydrocortisone; les réactions d'hydroxylation s'effectuent par substitution et non par hydratation d'intermédiaires insaturés (2), (3); l'acide ascorbique intervient dans de tels processus (4), vraisemblablement par la genèse de radicaux libres hydroxyles, en présence d'oxygène moléculaire (5). Enfin, l'oxydation *in vivo* de l'hydrocortisone en cortisone est un fait bien établi, concurremment à la formation de dérivés plus polaires (5), (6).

De même, le système modèle réalise l'hydroxylation stéréo-spécifique en 11 β du composé S, l'épicortisol n'ayant pu être caractérisé bien que présentant une mobilité chromatographique très différente de son isomère (7).

Les mécanismes d'oxydation catalytique de l'acide ascorbique (8) et de la scission homolytique du peroxyde d'hydrogène (9) permettent d'expliquer le rôle joué par l'acide ascorbique : le radical monodéhydroascorbique, issu de l'acide ascorbique par un processus oxydo-catalytique, engendre par autoxydation du peroxyde d'hydrogène, qui se scinde à son tour selon une réaction de type Haber-Weiss, avec formation du radical libre OH.

Ainsi l'hydroxylation proprement dite résulterait d'une attaque primaire par un hydroxyle de l'hydrogène en 11 β du stéroïde, réaction suivie d'un couplage radicalique avec un second hydroxyle (hydroxylation par substitution radicalique).

Ce parallélisme d'action des systèmes modèle et biologique se confirme également par l'existence à côté de la 11 β-hydroxylation d'une 11-oxydation avec formation de cortisone.

(1) A. Cier, C. Nofre et A. Revol, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 542.

(2) S. Bergstrom, D. Lindstredt, B. Samuelson, E. J. Corey et G. A. Gregorion, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2337.

(3) M. Hayano, M. Gut, R. I. Dorfman, O. K. Sebek et D. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2336.

(4) H. Kersten, W. Kersten et Hj. Staudinger, *Biochim. Biophys. Acta*, **24**, 1957, p. 222.

(5) H. Kersten, S. Leonhaüser et Hj. Staudinger, *Biochim. Biophys. Acta*, **29**, 1958, p. 350.

(6) R. Neher et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1956, p. 2062.

(7) L. M. Reinecke, *Anal. Chem.*, **28**, 1956, p. 1853.

(8) A. Weissberger et J. E. Lu Valle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 700.

(9) F. Haber et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, **147** A, 1934, p. 332.

(Laboratoire de Chimie de la Section Technique du Service de Santé, 108, boulevard Pinel, Lyon et Laboratoire de Pharmacochimie, Faculté de Médecine-Pharmacie de Lyon.)

PHARMACOLOGIE. — *Différenciation histochimique des cholinestérases au niveau des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses du muscle droit abdominal de la Grenouille.* Note de Mme **Monique Pecot-Dechavassine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude, à l'aide d'inhibiteurs sélectifs, des activités cholinestérasiques décelées histochimiquement dans le muscle droit abdominal de la Grenouille, révèle la présence, aussi bien au niveau des insertions qu'au niveau des jonctions neuromusculaires, d'un mélange d'AcChE et de XChE dont les proportions sont différentes pour les deux localisations.

Dans des Notes antérieures ([1]), ([2]), nous avons mis en évidence, dans les broyats de muscle droit abdominal de Grenouille, par la méthode manométrique de Warburg-Ammon, la présence de différentes enzymes responsables de l'hydrolyse d'esters de la choline, d'une part, et de la thiocholine, d'autre part. L'inhibition sélective de ces enzymes par des anticholinestérasiques spécifiques permet de différencier des cholinestérases du type acétylcholinestérase (AcChE), responsables de l'hydrolyse spécifique de l'acétylcholine (AcCh), et des cholinestérases non spécifiques de l'AcCh (XChE), hydrolysant la butyrylcholine (BuCh). Ces deux types de cholinestérases hydrolysent, dans des proportions variables, la propionylcholine (PrCh), l'acétylthiocholine (AcThCh) et la butyrylthiocholine (BuThCh).

Pour préciser la distribution des cholinestérases dans le muscle droit abdominal de la Grenouille, nous avons utilisé la méthode histochimique de Koelle et Friedenwald ([3]). Notre étude a porté sur les jonctions neuromusculaires ainsi que sur les jonctions musculotendineuses dont l'activité cholinestérasique a été étudiée par Couteaux ([4]).

Technique. — Nous avons utilisé la méthode de Koelle et Friedenwald ([3]), modifiée par Couteaux et Taxi ([5]). Les recherches ont été faites sur coupes à congélation de 30-35 μ du muscle droit abdominal de grenouille, fixé au préalable *in situ* pendant 30 mn dans du formol à 10 % neutralisé. L'incubation avec les substrats a été pratiquée à pH 5,5 à la température du laboratoire. Le contact des coupes avec les milieux d'incubation, contenant l'AcThCh ou la BuThCh, a été réalisé durant des temps différents en vue de déterminer, pour chaque substrat, le délai nécessaire à l'apparition de la coloration de l'ensemble des jonctions neuromusculaires, d'une part, et de l'ensemble des jonctions musculotendineuses, d'autre part. Ce délai, *appelé temps seuil de visualisation*, ne concerne que les fibres musculaires « rapides » et ne tient pas compte des colorations des petites fibres « lentes » survenant à des périodes nettement distinctes ([6]).

Les expériences d'inhibition ont été réalisées, comme précédemment ([1]), ([2]) avec le DFP et le 3318 CT. Les préparations ont été soumises à une gamme de concentrations de ces inhibiteurs en vue de déterminer les temps seuils de visualisation après inhibition. Ces temps sont d'autant plus grands que l'inhibition, réduisant la concentration enzymatique, a ralenti en conséquence l'hydrolyse du substrat. Nous avons, en particulier, relevé les concen-

trations d'inhibiteurs pour lesquelles la coloration apparaît après des temps deux fois plus grands et beaucoup plus grands (> 10) que le temps seuil témoin, permettant ainsi de fixer, avec approximation, des inhibitions respectives de 50 % et sous-maximales, se rapprochant asymptotiquement de 100 %.

Résultats. — Nous avons observé, tout d'abord, des colorations nettes des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses avec l'AcThCh et la BuThCh. La coloration apparaît cependant plus tardivement avec ce dernier substrat. D'autre part, le temps d'incubation nécessaire est nettement plus grand pour les jonctions musculotendineuses (25-45 mn) que pour les jonctions neuromusculaires (10-15 mn) avec l'AcThCh; la coloration des deux localisations apparaît simultanément avec la BuThCh (45-70 mn).

TABLEAU I.

Temps seuil de visualisation.

	AcThCh.	BuThCh.
Jonctions neuromusculaires................	10–15 mn	45–70 mn
» musculotendineuses.............	25–45 »	45–70 »

Dans le tableau II, où sont résumés les essais d'inhibition par le DFP et par le 3 318 CT, nous ne constatons que de faibles différences entre les CI-50 des jonctions neuromusculaires et des insertions tendineuses avec un même substrat. Les écarts sont dans la limite des erreurs expérimentales.

Il en est de même pour l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de la BuThCh par ces deux inhibiteurs et de celle de l'AcThCh par le 3 318 CT, aux deux niveaux. Cependant l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de l'AcThCh par le DFP fait exception. A la concentration de 5.10^{-7} de DFP, la coloration des jonctions musculotendineuses est supprimée, celle des jonctions neuromusculaires n'est empêchée qu'à la concentration de 3.10^{-6}. L'écart obtenu ne peut être ici imputable aux seules erreurs expérimentales.

TABLEAU II.

Concentrations inhibitrices 50 % *et sous-maximales de* DEP *et* 3 318 CT.

		CI-50		CI sous-maximales	
		AcThCh.	BuThCh.	AcThCh.	BuThCh.
DFP	Jonctions neuromusculaires...	2.10^{-7}	$7,5.10^{-9}$	3.10^{-6}	5.10^{-8}
	» musculotendineuses.	1.10^{-7}–2.10^{-7}	8.10^{-9}	5.10^{-7}	3.10^{-8}
3318 CT	» neuromusculaires...	3.10^{-6}–1.10^{-5}	8.10^{-4}	1.10^{-4}	6.10^{-3}
	» musculotendineuses.	3.10^{-6}–1.10^{-5}	8.10^{-4}	1.10^{-4}	5.10^{-3}

Discussion. — Les colorations obtenues avec l'AcThCh et la BuThCh permettent d'identifier la présence de cholinestérases — AcChE et XChE — au niveau des jonctions neuromusculaires et musculotendineuses. Si l'on admet que le métabolisme de la XChE est voisin de celui de l'AcChE, la cholinestérase XChE apparaît moins abondante que l'AcChE aux deux niveaux,

en raison du retard important des temps seuils de visualisation obtenus pour la BuThCh par rapport à ceux relevés avec l'AcThCh. Les concentrations relatives des deux enzymes semblent différentes pour les deux localisations. En effet, le retard de la coloration avec la BuThCh par rapport à celui de l'AcThCh est nettement plus grand au niveau de la jonction neuromusculaire qu'au niveau de l'insertion tendineuse.

Le décalage entre les concentrations de DFP inhibant au maximum l'hydrolyse de l'AcThCh aux deux niveaux implique la même différence dans la constitution du mélange de cholinestérases. En effet, on doit recourir, dans le cas des jonctions neuromusculaires à une concentration de DFP (3.10^{-6}) nettement supérieure aux concentrations spécifiques des XChE [1]. Par contre, au niveau des insertions, l'inhibition sous-maximale de l'hydrolyse de l'AcThCh a lieu à une concentration intermédiaire entre l'inhibition maximale des XChE, d'une part, et des AcChE, d'autre part.

La concentration relative de la cholinestérase de type XChE apparaît ainsi plus importante au niveau des insertions. Cette conclusion trouve une confirmation dans les résultats d'un travail biochimique en cours sur le muscle droit abdominal de la Grenouille. Toutefois, elle ne peut être considérée comme valable pour tous les muscles striés. En effet, dans de nouveaux essais, nous avons étudié, comparativement à ce muscle, le muscle latéral superficiel du Poisson-chat constitué uniquement de petites fibres à innervation multiple [7]. La coloration est précoce (7 mn) et simultanée aux jonctions neuromusculaires et musculotendineuses, avec l'AcThCh. L'inhibition de l'hydrolyse de ce substrat a lieu aux mêmes concentrations pour les deux localisations. Cependant, nous n'avons pas observé de coloration avec la BuThCh aussi bien des jonctions musculotendineuses que neuromusculaires. Le système cholinestérasique du muscle latéral superficiel du Poisson-chat semble ainsi, contrairement au muscle droit abdominal de la Grenouille, dépourvu, ou au moins très pauvre, en cholinestérase de type XchE.

(1) J. Jacob et M. Dechavassine, *Experientia*, 12, 1956, p. 434.
(2) J. Jacob et M. Pecot-Dechavassine, *Experientia*, 14, 1958, p. 330.
(3) G. B. Koelle et J. S. Friedenwald, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 70, 1949, p. 617.
(4) R. Couteaux, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1974.
(5) R. Couteaux et J. Taxi, *C. R. Ass. Anat.* (38e Réunion), Nancy, 70, 1951, p. 1030.
(6) R. Couteaux, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 820.
(7) A. Barets, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 41, 1952, p. 305.

(*Laboratoire de Pharmacologie, Service de Chimie thérapeutique A, Institut Pasteur et Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action de la réserpine sur la réponse de la pression artérielle et de la membrane nictitante du Chat aux amines sympathicomimétiques.* Note de M. **Henri Schmitt** et Mme **Hélène Schmitt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réserpine accroît, quelques heures après son injection, les réactions de toutes les amines sympathicomimétiques, effet analogue à une énervation préganglionnaire. 20 h après, elle augmente les effets des catécholamines, mais diminue ceux de la tyramine, de la phényléthylamine et de l'éphédrine, comme une énervation postganglionnaire.

Dans une Note antérieure (1), nous avons signalé l'action diphasique de la réserpine vis-à-vis des amines sympathicomimétiques sur le système cardio-vasculaire du Chien : 4 h après l'injection de réserpine, on observe une potentialisation des actions de toutes les amines sympathicomimétiques; 20 h après, les effets des catécholamines sont accrus, tandis que ceux de la tyramine, de la phényléthylamine et de l'éphédrine sont diminués et même supprimés.

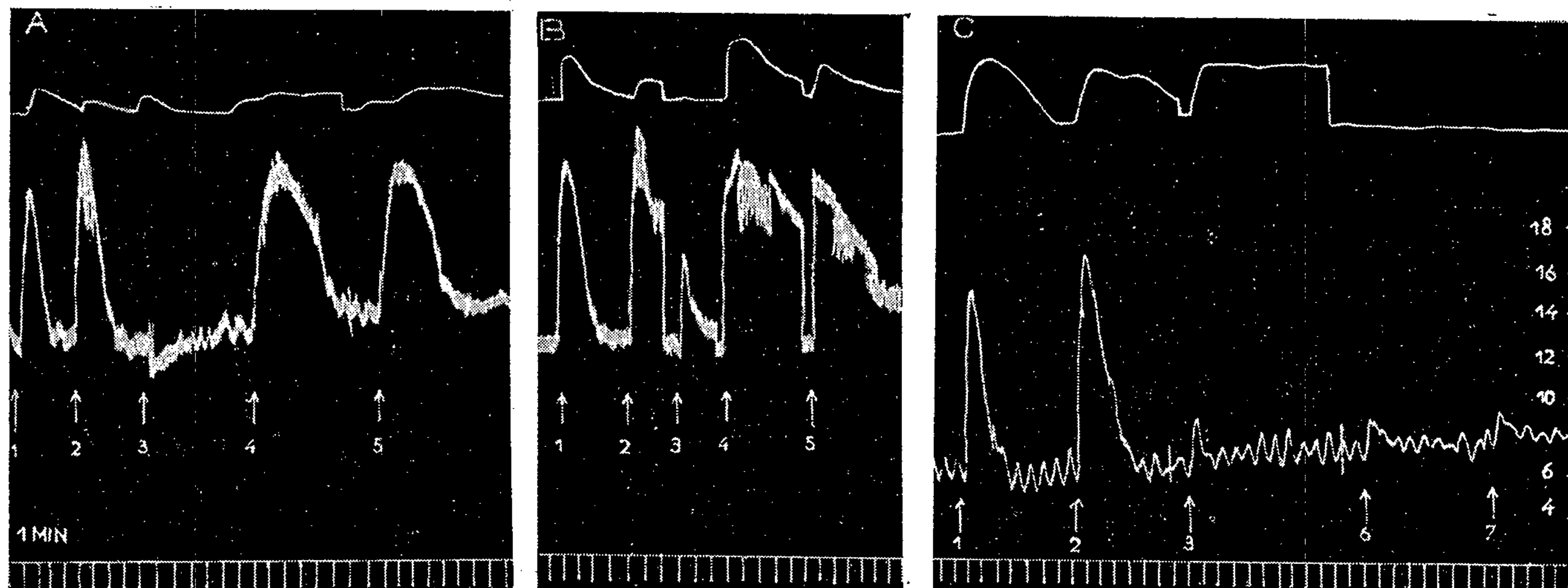
Nous avons poursuivi l'étude de ce phénomène sur la pression artérielle et la membrane nictitante du Chat anesthésié au pentobarbital (0,035 g/kg).

1. *Action sur la pression artérielle du Chat.* — 2 à 3 h après l'injection intraveineuse de 1 à 2 mg/kg de réserpine, les actions hypertensives de l'adrénaline, de la noradrénaline, de la phényléthylamine, de la tyramine et de l'éphédrine sont toutes accrues. La potentialisation est particulièrement nette pour la phényléthylamine et un peu moins pour la tyramine. De plus, la bradycardie et l'hypotension consécutives à l'injection de sérotonine chez le Chat sont fortement diminuées et suivies d'une hypertension importante.

18 à 22 h après l'injection de l'alcaloïde, l'hypertension provoquée par l'injection des deux catécholamines s'accroît encore, tandis que la phényléthylamine, la tyramine et l'éphédrine ne provoquent plus de réactions ou seulement une légère hypertension. Après injection de sérotonine, on observe seulement une légère baisse tensionnelle inconstante suivie d'une très légère hypertension.

2. *Action sur la membrane nictitante.* — Dans les deux premières heures qui suivent l'injection de réserpine, les actions de l'adrénaline, de la noradrénaline et de la sérotonine sur la membrane nictitante sont diminuées tandis que les contractions obtenues par injection de phényléthylamine et de tyramine sont fortement potentialisées. La libération de sérotonine (2) provoquée par la réserpine peut expliquer la diminution de la sensibilité de la membrane nictitante aux catécholamines; en effet, nous avons constaté que de faibles doses de sérotonine diminuent la contrac-

tion de la membrane provoquée par ces amines. De plus, la mobilisation des catécholamines ([3]), ([4]) induite par la réserpine et l'augmentation de leur concentration sanguine ([5]) expliquent la potentialisation des actions de la phényléthylamine et de la tyramine, amines dont l'action indirecte ([6]) nécessiterait la présence de noradrénaline.



Chat ♀ : 2,900 kg 0,035 mg/kg I. P. de pentobarbital.

1re ligne : contractions de la membrane nictitante gauche;
2e ligne : pression artérielle enregistrée au manomètre à mercure;
3e ligne : temps en minutes.

En 1 : injection intraveineuse de 0,010 mg d'adrénaline;
» 2 : » » 0,010 mg de noradrénaline;
» 3 : » » 0,050 mg de sérotonine;
» 4 : » » 1 mg de phényléthylamine;
» 5 : » » 0,500 mg de tyramine;
» 6 : » » 2 mg de phényléthylamine;
» 7 : » » 1 mg de tyramine;
» A : avant injection intraveineuse de 1 mg/kg de réserpine;
» B : 4 h après;
» C : 20 h après.

Mais 4 à 5 h après l'injection de réserpine, la contraction de la membrane nictitante provoquée par les cinq amines sympathicomimétiques étudiées est accrue : la potentialisation est surtout importante pour la phényléthylamine et l'éphédrine, moins pour la tyramine et encore plus modeste pour l'adrénaline et la noradrénaline. La contraction provoquée par la sérotonine est diminuée. A ce moment, le taux des amines sympathicomimétiques dans l'organisme est réduit de 50 % ([7]) : l'action de la réserpine est analogue à celle d'une énervation postganglionnaire ([8]) (*fig.*).

18 à 20 h après l'injection de l'alcaloïde, on observe par contre, une modification de l'action des amines sympathicomimétiques analogue à celle d'une gangliectomie. L'action des deux catécholamines est accrue, mais la potentialisation est surtout marquée pour la noradrénaline dont l'action se rapproche ainsi de celle de l'adrénaline. Par contre, la phényl-

éthylamine, la tyramine et l'éphédrine sont inactives (*fig.*); mais l'éphédrine potentialise encore les actions de l'adrénaline vraisemblablement en inhibant son catabolisme. Comme sur la membrane chroniquement énervée ([9]), l'action de la sérotonine est fortement accrue.

Ainsi l'action de la réserpine provoque des modifications de la réactivité du système cardiovasculaire et de la membrane nictitante du Chat analogues à celle d'une énervation. 4 à 5 h après l'injection, on observe une analogie avec les effets d'une énervation préganglionnaire ou avec les effets précoces d'une gangliectomie. 20 h après, la similitude avec une énervation postganglionnaire chronique est manifeste. Ces résultats suggèrent que les modifications produites par l'énervation et la réserpine relèvent d'un même phénomène : la disparition de la libération continuelle du médiateur chimique par les terminaisons sympathiques postganglionnaires.

Simultanément à nos travaux, Burn et Randt ([10]) ont fait les mêmes constatations sur les effets tardifs de la réserpine vis-à-vis de différentes amines sympathicomimétiques et ont soulevé les mêmes hypothèses.

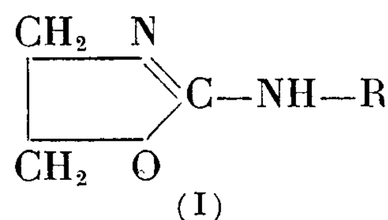
([1]) H. SCHMITT et Mme H. SCHMITT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1523.
([2]) B. B. BRODIE, P. P. SHORE et A. PLETSCHER, *Science*, 123, 1955, p. 992.
([3]) M. F. HOLZBAUER et M. VOGT, *J. Neurochem.*, 1, 1956, p. 8.
([4]) A. CARLSSON et N. A. HILLARP, *Kgl. fysiograph. Sällsk. Lund. Förh.*, 26, 1956, p. 90.
([5]) G. KRONEBERG et H. J. SCHÜMANN, *Arch. exptl. Pathol. Pharmakol.*, 234, 1958, p. 133.
([6]) J. H. BURN et M. L. TAINTER, *J. Physiol. (London)*, 124, 1954, p. 25.
([7]) G. KRONEBERG et H. J. SCHÜMANN, *Arch. exptl. Pathol. Pharmakol.*, 231, 1958, p. 361.
([8]) J. R. INNES et H. W. KOSTERLITZ, *J. Physiol. (London)*, 124, 1954, p. 25.
([9]) U. TRENDELENBURG, *Brit. J. Pharmacol.*, 11, 1956, p. 74.
([10]) J. H. BURN et M. J. RAND, *J. Physiol. (London)*, 144, 1958, p. 314.

(Laboratoire de Thérapeutique, Faculté de Médecine, Paris.)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'action vasculaire de quelques amino-2 oxazolines N-substituées.* Note de M. **René Giudicelli**, Mlle **Marcelle Beauvallet**, MM. **Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont préparé quatre termes nouveaux de la série des amino-2 oxazolines N-substituées et décrivent leurs effets vasoconstricteurs, très marqués pour deux composés, dont l'un est, de plus, doué de propriétés anesthésiques locales de surface supérieures à celles de la cocaïne.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré, par quelques exemples, que la série des amino-2 oxazolines N-substituées, de formule générale (I)



(I)

comporte des dérivés qui, selon la nature de R, sont, à des doses comprises entre 2 μg/kg et 0,001 g/kg, soit vasoconstricteurs, soit vasodilatateurs et adrénolytiques, soit dénués d'action vasculaire.

Poursuivant nos recherches, nous avons préparé quatre arylamino-2 oxazolines nouvelles dont le radical R, les caractéristiques physiques, les analyses et le numéro conventionnel sont indiqués dans le tableau ci-après.

Ces bases sont synthétisées par la méthode précédemment décrite [2], en cyclisant dans l'eau à l'ébullition les N'-aryl N''-β-chloroéthylurées correspondantes. Ces dernières, de même que les arylamino-2 oxazolines auxquelles elles donnent naissance, sont des substances cristallisées blanches, insolubles dans l'eau.

R.	Solvant de recristallisation.	F (°C).	Analyse. N calc. (%).	Analyse. N trouvé (%).	Nos conventionnels.
			Arylamino-2 oxazolines.		
Méthyl-2' phényle..	Acétate d'éthyle-hexane 1 : 4	83- 84	15,91	15,91	L. D. 2856
Méthyl-4' phényle..	Acétate d'éthyle	162-163	15,91	15,92	L. D. 2857
Diméthyl-2'.6' phényle........	Hexane + 5 % dichloro-1.2 éthane	81	14,73	14,65	L. D. 2855
Méthyl-2' chloro-6' phényle (*).....	Acétate d'éthyle	130	13,30	13,43	L. D. 2858
			N'-aryl N''-β-chloroéthyl urées.		
Méthyl-2 phényle..	Alcool-acétate d'éthyle 1 : 4	150-151	13,17	13,26	–
Méthyl-4 phényle..	Alcool-acétate d'éthyle 1 : 1	178-179	13,17	13,15	–
Diméthyl-2.6 phényle........	Acétate d'éthyle	159-161	12,36	12,37	–
Méthyl-2 chloro-6 phényle........	Alcool absolu	178-179	11,34	11,40	–

(*) La N'-(Méthyl-2 chloro-6 phényle) N''-β-hydroxyéthyl urée se forme comme sous-produit de la cyclisation. F 180-181°. Solvant de recristallisation : alcool-acétone 1 : 1.

L'étude pharmacologique des arylamino-2 oxazolines considérées a été effectuée en utilisant leurs chlorhydrates, très solubles dans l'eau.

Ces quatre composés sont tous vasoconstricteurs.

Comme les autres amino-2 oxazolines N-substituées douées de cette propriété, ils provoquent chez le Chien, par injection intraveineuse de doses comprises entre 2 et 20 μg/kg, une hypertension artérielle dont l'intensité et la durée augmentent avec la dose injectée et s'accompagne, lorsque celle-ci est suffisante, d'une bradycardie qu'on peut supprimer par l'injection de 0,001 g/kg de sulfate d'atropine dans la saphène. Cette

hypertension n'a pas lieu si l'on administre, auparavant, à l'animal, 0,001 à 0,002 g/kg de chlorhydrate d'yohimbine ou 0,01 g/kg de tolazoline par voie endoveineuse.

Elle est la conséquence d'une intense vasoconstriction facile à mettre en évidence :

— chez le Chien : par pléthysmographie de la patte; par oncographies rénale et splénique; par enregistrement du volume des fosses nasales;

— chez le Lapin : par la diminution du débit du liquide de perfusion dans l'oreille isolée; par la mesure, après administration intraveineuse de 0,005 g/kg des produits étudiés, de l'allongement du délai de diffusion, sous la peau irritée par application de chloroforme, du bleu trypan préalablement injecté dans la saphène (ce colorant diffuse au bout de 30 à 45 mn chez les animaux traités par le L. D. 2855 et dans un délai de 4 à 5 mn chez les témoins).

Cette vasoconstriction ne résulte pas d'une stimulation de la médullo-surrénale puisqu'elle se produit encore après surrénalectomie.

En outre, l'action vasoconstrictive des quatre arylamino-2 oxazolines est empêchée par l'injection endoveineuse préliminaire de tolazoline ou de chlorhydrate d'yohimbine employés aux doses indiquées ci-dessus.

L'ensemble de nos expériences montre que les substances examinées se rangent dans l'ordre décroissant d'activité vasoconstrictrice suivant :

$$2855 > 2856 > 2858 > 2857.$$

Le L. D. 2856 produit des effets vasoconstricteurs sensiblement identiques en intensité et en durée à ceux de la naphtazoline. Le L. D. 2858 s'en distingue par la durée de son action qui est plus brève; quant au L. D. 2857, il est nettement moins actif que ses trois homologues.

Comme les amino-2 oxazolines N-substituées vasoconstrictrices antérieurement décrites [1], les quatre dérivés étudiés manifestent indirectement leur pouvoir vasoconstricteur :

— en inversant, chez le Chien, les effets normalement hypotenseurs de l'injection intraveineuse de 1 à 2 μg/kg d'isoprénaline (le L. D. 2855 produit cette inversion à la dose de 0,0001 g/kg);

— en empêchant l'hypotension observée, d'une part, après l'injection dans la saphène de 1 à 5 μg/kg d'acétylcholine, d'autre part, après excitation électrique du bout périphérique du pneumogastrique.

En outre, le L. D. 2855 exerce des effets anesthésiques locaux de surface 1,5 fois plus puissants que ceux de la cocaïne, offrant ainsi un exemple, jusqu'ici assez rare, de l'association, dans la même molécule, de propriétés anesthésiques locales et vasoconstrictrices.

Enfin, certaines des amino-2 oxazolines N-substituées étudiées ici et

précédemment ([1]) jouissent d'intenses propriétés sédatives centrales qui feront l'objet d'une prochaine publication.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 891.
([2]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959 (sous presse).

PARASITOLOGIE. — *Contribution à la connaissance du cycle évolutif des* Dicrocœliidæ (Trematoda, Digenea) : *Développement expérimental de* Dicrocœlioides petiolatum (*A. Railliet*). Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

Alcide Railliet (1900) a décrit sous le nom de *Dicrocœlium petiolatum* un parasite recueilli dans la vésicule biliaire du Geai en Seine-et-Marne. La même espèce est fréquente chez la Pie où elle a été retrouvée dans les Bouches-du-Rhône (Timon-David 1953) et en Indre-et-Loire (R. Ph. Dollfus, 1954). Le nom générique qui lui a été attribué a bien souvent changé au gré des auteurs, en raison des caractères trop imprécis et trop souvent subjectifs qui s'attachent à la définition des genres chez les *Dicrocœliidæ :* c'est ainsi que W. Nicoll (1915) l'a désigné sous le nom de *Platynosomum*; L. Travassos (1944) sous celui de *Lyperosomum*; J. F. Denton et E. E. Byrd (1951) sous celui de *Zonorchis*; R. Ph. Dollfus (1954) sous celui de *Dicrocœlioides*. C'est cette dernière dénomination que j'adopte ici.

Le matériel utilisé dans mes recherches expérimentales provient de la vésicule biliaire d'une Pie tuée au Tholonet (Bouches-du-Rhône) le 13 août 1958. J'ai obtenu le développement en contaminant le Mollusque Pulmoné terrestre *Helicella* (*Helicopsis*) *arenosa* (Ziegler) Rossmässler selon la technique que j'ai décrite précédemment. Les œufs, isolés en dilacérant l'utérus dans du liquide de Ringer ont été étalés sur du papier filtre humide et le tout avalé par les Mollusques. Cinq exemplaires de *D. petiolatum* ont été ainsi utilisés. Le pourcentage d'*Helicella* contaminé dans le lot a atteint 76 %. Des témoins recueillis dans le même gîte étaient indemnes. Voici quels sont les résultats les plus importants qui ont été établis :

1. *Les Sporocystes.* — Il y en a deux générations. Les sporocystes primaires n'ont pas encore été observés dans leurs premiers stades; chez des Mollusques examinés 95 jours après le repas infestant, ils persistent sous forme de tubes cylindriques bourrés de sporocystes secondaires; il est très difficile de les isoler par dissection, car ils se déchirent facilement; chez ces mêmes Mollusques, on observe d'innombrables sporocystes secondaires disséminés dans toute la masse viscérale et dans la cavité palléale. Leur forme est celle d'un sac arrondi ou ovoïde, prolongé à l'un de ses

pôles par un mucron en saillie assez accusé. L'aspect général rappelle la forme d'un citron. Le grand axe mesure en moyenne 500 μ et le diamètre transversal 450 μ.

Ces organismes sont constitués par une double paroi : extérieurement une couche cellulaire (environ 10 μ) qui s'épaissit beaucoup dans la région qui correspond au mucron antérieur. Intérieurement, une enveloppe anhiste (endocyste), assez épaisse (8 μ) et plissée, qui délimite la cavité où sont logées les cercaires. Cette cavité est subdivisée en deux loges par un étranglement très accusé de l'endocyste. Il n'existe ni conduit, ni pore génital. L'endocyste est beaucoup plus solide que la paroi propre et se montre très résistant aux tentatives de déchirure ou d'écrasement. Les cercaires sont toujours peu nombreuses (6 à 8 dans chaque sporocyste); leur répartition dans les deux loges est inégale; par exemple : 2 et 5; 3 et 4; 3 et 5; elles sont douées d'une grande activité, avec des mouvements incessants et des contorsions dans toutes les directions. Les sporocystes eux-mêmes se contractent et exécutent des mouvements lents.

2. *Les Cercaires.* — On sait que deux formes de cercaires ont été décrites jusqu'ici chez les Dicrocœliidés (J. A. Patten, 1952). Celles qui nous occupent appartiennent au type à queue courte, arrivant toutes simultanément à maturité dans le sporocyste; leur morphologie est très voisine de celle qui a été décrite pour *Conspicuum icteridorum* Denton et Byrd.

La longueur du corps est voisine de 300 ; la queue constitue une sorte de moignon arrondi à son extrémité, dont la longueur (28 μ) ne dépasse pas la largeur à la base. L'acetabulum (diamètre 75 μ) est situé légèrement en avant du milieu du corps. La ventouse orale, plus longue que large (56 × 36 μ) est armée d'un stylet (22,4 × 5,6 μ) qui présente un renflement un peu en arrière de son extrémité. Le pharynx, assez petit (15,4 μ), est accolé directement à la ventouse orale, sans aucun prépharynx. L'œsophage allongé devient bientôt indistinct, de même que les cæcums.

Un groupe de glandes de pénétration, situé dans la région médiane préacétabulaire est constitué par dix cellules granuleuses avec noyaux volumineux; leurs canaux, groupés en deux faisceaux, se portent en avant vers la base du stylet. Ces cellules sont facilement colorables par le rouge neutre. D'autres glandes se développent latéralement, de part et d'autre de l'acetabulum; le nombre de leurs éléments est difficile à préciser. La vessie, volumineuse, occupe plus du quart postérieur du corps; sa paroi épaisse est formée d'une assise de grandes cellules bourrées de fines granulations. Les principaux canaux excréteurs sont bien visibles et les flammes vibratiles ont pu être observées : j'en ai dénombré douze paires correspondant à la formule $2[(2+2+2)+(2+2+2)]$. Les ébauches génitales sont représentées par deux massifs cellulaires reconnaissables en arrière de l'acetabulum.

3. *Émission des Sporocystes.* — Les sporocystes secondaires parvenus dans la cavité palléale du Mollusque sont expulsés régulièrement, enrobés dans un enduit muqueux et disséminés sur les feuilles ou sur le sol humide. Le processus est analogue à celui qui a été décrit par J. A. Patten chez *Conspicuum.* Chaque boule rejetée correspond à un seul sporocyste. J'ai pu contrôler le rythme d'expulsion chez des *Helicella* maintenus en boîtes de Pétri tapissées de papier filtre humide. L'émission a lieu aussi bien le jour que la nuit, à une cadence variable depuis un seul sporocyste jusqu'à une vingtaine en 12 h; elle s'arrête si l'atmosphère se dessèche. Le dépôt peut avoir lieu isolément ou par paquets de 2 à 10, souvent accompagnés de granulations urinaires.

La survie du sporocyste et des cercaires qu'il contient ne paraît pas être de très longue durée dans les conditions expérimentales : 24 h après l'émission, les cercaires sont encore très actives, avec des mouvements incessants; mais au bout de 48 h, la paroi du sporocyste devient opaque et les mouvements s'arrêtent. A ce moment, l'observation soigneuse des cercaires ne permet plus de déceler les battements des flammes vibratiles. Il est probable que la durée de la survie dans la nature est conditionnée par les facteurs météorologiques (état hygrométrique en particulier), mais elle ne doit pas être très prolongée.

Cette dissémination des sporocystes sur des feuilles et sur le sol humide suggère avec évidence qu'un second hôte intermédiaire doit intervenir dans le cycle de *D. petiolatum*; il est probable qu'un Arthropode est en cause et c'est dans cette direction que les recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais d'adaptation à la Souris blanche de la rickettsie agent de la maladie bleue de* Melolontha melolontha *L. : voie pulmonaire et voie buccale.* Note de M. **Paul Giroud**, Mme **Nicole Dumas** et M. **Bernard Hurpin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'adaptation à la Souris blanche par voie pulmonaire de la rickettsie de la maladie bleue a été réalisée à partir de l'hémolymphe d'une larve L_3 de *Melolontha hippocastani* malade récoltée dans la nature et à partir du tissu adipeux d'une larve L_3 de *M. melolontha* infectée en laboratoire. Par contre, l'adaptation à la Souris blanche par voie buccale à partir d'une larve L_3 de *M. hippocastani* semble plus difficile.

Nos premiers essais d'isolement de souches eurent lieu à partir d'une larve stade L_3 de *Melolontha hippocastani* F. atteinte de maladie bleue, ramassée en décembre 1957 sur le sol de la forêt de Fontainebleau par M. Jacquiot, Ingénieur des Eaux et Forêts.

Des frottis d'hémolymphe, colorés au Macchiavello, montrèrent des plages rouges intracellulaires et quelques bâtonnets très courts rouges.

C'est à partir de ce *Melolontha* qu'on isola la première souche L 20 sur poumon de souris. L'hémolymphe fut ponctionnée dorsalement au niveau de l'antépénultième stigmate et fut inoculée par voie nasale à des souris qui furent malades très rapidement et moururent en 6 à 8 jours. On obtient une culture de bâtonnets presque punctiformes, colorés en majorité en bleu au Macchiavello, quelques-uns en rouge. Au May Grünwald-Giemsa, outre des points, on observe des formes variées en anneaux, en bague avec chatons évoquant le polymorphisme des péri-pneumoniales ou des néo-rickettsies. On fit ainsi 22 passages de souris à souris dont 11 en série, deux fois 4 en série et une fois 3.

Tous ces passages durent être faits en présence de pénicilline et de streptomycine, le prélèvement de l'hémolymphe sur le ver vivant pouvant difficilement être stérile.

Le cadavre du même ver blanc fut donné en nourriture à deux souris; au 9e jour après le repas infectant, l'autopsie d'une des souris nous permit d'observer une rate congestionnée, dont les frottis présentaient quelques points colorés en rouge au Macchiavello.

Les organes de cette souris furent passés « per os » à deux autres souris; l'une d'elles ne fut pas malade, l'autre légèrement atteinte au bout de 20 jours, fut sacrifiée et des frottis de la rate grosse et congestionnée ne montrèrent que de rares éléments punctiformes rouges et bleus. L'adaptation par cette voie semble donc plus difficile, il est vrai que les frottis d'hémolymphe n'avaient pas montré une culture rickettsienne aussi riche que celle obtenue par la suite en laboratoire par passages expérimentaux sur le stade L_3 de *M. melontha*.

C'est à partir de telles larves inoculées en laboratoire qu'on isole la seconde souche M 21. Ayant par ailleurs étudié sur frottis d'organes de ver blanc la localisation rickettsienne, nous avons inoculé par voie nasale à des souris les organes de ver blanc les plus contaminés.

Le tissu adipeux antérieur nous donna une souche qui tue la souris en 4 à 6 jours et cultive abondamment sur le poumon de souris. Au Macchiavello elle se présente sous forme de bâtonnets très courts, presque punctiformes en général bleus, quelquefois rouges, toujours isolés; la disposition en chaînette si fréquente sur les frottis riches faits à partir du ver, ne se retrouve jamais sur le poumon de souris. Au May-Grünwald-Giemsa on observe un polymorphisme accentué : filaments assez longs flexueux, points, anneaux, bagues avec châtons, virgules.

On fit six passages successifs avec antibiotiques, mais en raison de la richesse des passages et de leur rapidité on put à partir du quatrième de cette série faire trois passages sans antibiotique.

Cet isolement est particulièrement intéressant puisqu'il confirme la localisation rickettsienne dans une substance grasse, fait que nous avons constaté pour les rickettsies classiques dans *Tenebrio molitor* et *Bombix mori* inoculés expérimentalement. C'était non seulement la localisation la plus fréquente mais nous avions montré que la rickettsie du typhus épidémique *R. prowazeki* pouvait aussi se conserver dans ces milieux. D'autre part, nous avons été complètement incapables de mettre en évidence des anticorps dans l'hémolymphe et dans le jus de broyat par la méthode la plus sensible, celle de microagglutination, que nous utilisons depuis 1941 (1).

Dans les mêmes conditions, les tubes de Malpighi, le système nerveux et l'hémolymphe du ver blanc qui nous permit d'isoler la souche M 21, donnèrent lieu à un passage positif; le second ne put malheureusement être suivi.

(1) P. Giroud et C. Ciaccio, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 17; C. Ciaccio et P. Giroud, 6e *Congrès inter. Microb.*, Rome, 1953.

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition de cancers greffés à des souris par l'injection de produits microbiens.* Note de MM. **Louis Chedid, Georges Rudali, Fernand Boyer** et Mlle **Monique Parant**, présentée par M. Robert Courrier.

L'endotoxine typhique (antigène somatique d'une souche « lisse » de *Salmonella typhi*) s'oppose à la croissance des tumeurs greffées, sans manifester de toxicité, chez des souris traitées avec de la cortisone. L'extrait acido-soluble d'un mutant « rugueux » de *S. typhi* (souche R 2), dépourvu d'antigène O et faiblement toxique, produit les mêmes effets, avec ou sans cortisone.

L'action antitumorale de l'endotoxine typhique (antigène somatique O). signalée depuis longtemps a conduit à de nombreuses tentatives cliniques, Cependant, comme il est admis en général que son action freinatrice est liée à sa toxicité, les perspectives thérapeutiques de cette méthode sont limitées (1), (2). Il a été montré [Chedid, Boyer et Saviard, 1951 (3)] que certains corticoïdes ont une action anti-endotoxique. Nous avons donc essayé de faire régresser des tumeurs greffées de souris, protégées contre l'intoxication, par un traitement à la cortisone.

L'endotoxine utilisée a été extraite d'une souche « lisse » de *Salmonella typhi* (Ty 2), par la méthode de Boivin. De plus, nous avons étudié l'action d'un hydrolysat acido-soluble provenant d'un mutant « rugueux » (souche R 2), dix fois moins toxique pour la souris que le précédent et ne contenant pas l'antigène O (4). Nous ne rapporterons ici que deux des expériences poursuivies depuis deux ans.

Expériences. — Les souris utilisées, de sexe mâle (pesant environ 20 g au début de l'expérience) quoique non consanguines proviennent toutes de chez un seul éleveur. Toutes reçoivent dans la cuisse droite 0,25 ml d'un liquide ascitique d'Ehrlich dilué, contenant finalement 10 000 (à 120 souris) ou 100 000 cellules (à 180 souris). Dans les jours qui suivent, une tumeur se développe au point d'inoculation, tumeur palpable dès le quatrième jour. A cette date on commence le traitement par des injections sous-cutanées [5]. Les souris sont distribuées alors par lots de vingt.

A. Témoins. — Il existe plusieurs groupes de témoins :

a. Un lot ne recevant aucun traitement (T);

b. Des lots recevant un mélange d'antibiotiques [6] (1000 unités d'extencilline et 1 mg de streptomycine), soit une fois (T. A. 1), soit trois fois (T. A. 3) par semaine;

c. A d'autres témoins on injecte, outre les antibiotiques, 0,5 mg de cortisone, soit une fois (A. C. 1), soit trois fois (A. C. 3) par semaine.

B. Animaux traités par des produits bactériens. — *a. Endotoxine* (Ty 2). — Les souris de ces lots reçoivent en plus de l'association (antibiotiques et cortisone), 0,1 mg d'endotoxine extraite de *Salmonella typhi*, une fois (A. C. Ty 1), trois fois (A. C. Ty 3) ou cinq fois (A. C. Ty 5) par semaine.

b. Extrait de la souche rugueuse (R 2). — Enfin 80 souris réparties en quatre lots, reçoivent 0,5 mg d'extrait de la souche rugueuse R 2, soit seul, sans autre traitement à raison de trois (R 3) ou de cinq injections (R 5) par semaine, soit en associant comme précédemment, cet extrait à l'hormone et aux antibiotiques trois fois (A. C. R 3) ou cinq fois (A. C. R 5) par semaine.

La prolifération tumorale est évaluée en mesurant l'augmentation du volume du membre, immergé dans un pléthysmomètre à eau.

Les résultats obtenus le 14e jour après l'inoculation sont consignés dans le tableau ci-contre. Les chiffres de la colonne Vt/Vn indiquent le rapport du volume moyen de la cuisse tumorale avec celui de la cuisse normale.

Les trois dernières colonnes indiquent les pourcentages d'inhibition par rapport aux témoins sans cortisone (*a*) ou avec cortisone (*b*) des groupes correspondants ainsi que la probabilité d'erreur calculée d'après les tables de Student (*p*).

Ce tableau montre, que :

1° les antibiotiques seuls ne produisent aucune inhibition;

2° la cortisone provoque un ralentissement significatif du développement, à condition d'être administrée trois fois par semaine;

3° l'endotoxine (Ty 2) associée à l'hormone — et de ce fait bien tolérée — inhibe la croissance des carcinomes, même injectée une fois par semaine; l'effet est encore plus net avec trois injections hebdomadaires;

4° l'extrait de la souche R 2 en dépit de sa très faible toxicité, due à l'absence de l'antigène somatique O, possède une puissance inhibitrice égale à celle de l'endotoxine Ty 2. On voit, d'après le tableau, que cet extrait, même sans adjonction de l'hormone et des antibiotiques, est un inhibiteur marqué pour la tumeur étudiée. Cinq injections hebdomadaires n'élèvent pas la mortalité.

				Inhibition			
				(a)		(b)	
Inoculat.	Traitement.	Nombre d'animaux.	$\frac{Vt}{Vn}$.	%.	*p*.	%.	*p*.
10^4 Cellules d'Ehrlich	T. A. 1	20	5,58	–	–	–	–
	A. C. 1	20	5,23	4,5	–	–	–
	A. C. Ty 1	20	2,15	51	< 0,01	49,5	< 0,01
	T. A. 3	20	4,8	–	–	–	–
	A. C. 3	20	2,86	40	< 0,01	–	–
	A. C. Ty 3	19	1,69	65	< 0,01	40	< 0,01
10^5 Cellules d'Ehrlich	T	20	11	–	–	–	–
	T. A. 3	20	10,5	–	–	–	–
	R 3	20	5,8	47	< 0,01	–	–
	R 5	19	6	45,5	< 0,01	–	–
	A. C. 3	19	7,2	31	< 0,01	–	–
	A. C. Ty 5	18	6	45,5	< 0,01	17	< 0,01
	A. C. R. 3	20	6,7	39	< 0,01	7	< 0,2
	A. C. R. 5	20	5,16	52,5	< 0,01	28	< 0,01

Le 21e jour, toutes les souris ayant reçu 10 000 cellules d'Ehrlich et chez lesquelles on constate la présence des tumeurs sont sacrifiées. La pesée individuelle des tumeurs prélevées confirme les résultats notés le 14e jour : inhibition marquée de la croissance tumorale après traitement par l'endotoxine et à un degré moindre chez les animaux ayant reçu l'hormone seule trois fois par semaine. De plus, on doit souligner, que 7 des 40 souris traitées par l'endotoxine restèrent définitivement guéries. Parmi les 33 autres animaux positifs de ce groupe, des tumeurs se sont développées chez trois très tardivement. Chez tous les 80 témoins ayant reçu des antibiotiques avec ou sans cortisone, se sont développées des tumeurs en quelques jours, à l'exception d'un seul — groupe cortisone — chez lequel le carcinome est apparu cependant après la troisième semaine ([7]). Avec l'inoculation de 100 000 cellules d'Ehrlich cependant la cancérisation fut de 100 % dans tous les lots.

Des résultats analogues furent obtenus chez des souris de lignée XVII, auxquelles est greffé un lymphosarcome spécifique à cette lignée.

Soulignons qu'il s'agit seulement dans ce travail de résultats obtenus avec des tumeurs greffées. On sait que dans ce cas, l'inhibition réalisée n'a pas une spécificité aussi étroite que celle mise en évidence avec des

tumeurs spontanées. Ces réserves étant faites, il nous paraît utile d'insister sur la dissociation qui existe entre le pouvoir toxique et l'action antitumorale réalisée. Des recherches sont en cours concernant l'activité de ces mêmes produits sur les leucémies spontanées (lignée AK). Elles seront rapportées ultérieurement.

(1) J. W. HOLLCROFT et W. W. SMITH, *J. Nat. Canc. Inst.*, 21, 1958, p. 311.

(2) H. S. CREECH, M. A. HAMILTON et I. C. DILLER, *Cancer Res.*, 8, 1948, p. 318-329.

(3) L. CHEDID, F. BOYER et M. SAVIARD, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 713.

(4) L. CHEDID et F. BOYER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2937.

(5) 0,5 mg d'endotoxine Ty 2 et 5 mg d'extrait R 2 injectés par voie intrapéritonéale constituent la dose léthale 100 pour la souris. Par voie sous-cutanée ces produits sont environ cinq fois moins toxiques.

(6) Les antibiotiques sont administrés pour lutter contre les infections secondaires.

(7) La comparaison de ces groupes d'après le test du χ^2 est hautement significatif ($p < 0,001$).

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Institut du Radium, Institut Pasteur.*)

La séance est levée à 16 h.

L. B.

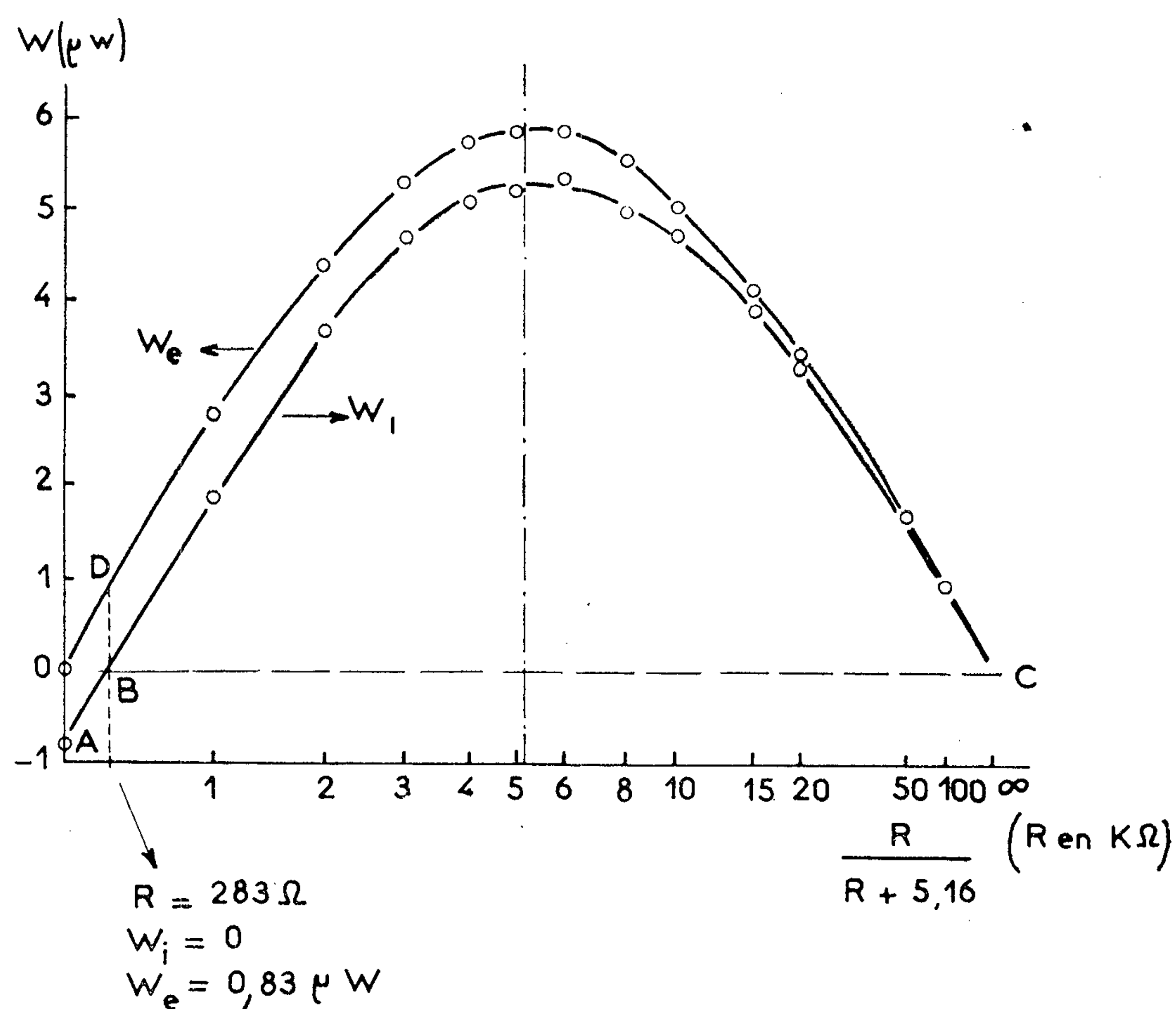
ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 1er décembre 1958.)

Note présentée le 24 novembre 1958, de Mme *Dhetty Blet-Talbot*, Mise en évidence par méthode microcalorimétrique d'un nouveau phénomène à l'intérieur des photopiles au sélénium :

Page 1971, entre la 5e et la 6e lignes en remontant, la figure suivante a été omise :



Comparaison entre la variation de l'énergie externe et la variation de l'énergie interne en fonction de la résistance de charge.

(*Comptes rendus* du 1er décembre 1958.)

Note présentée le 10 novembre 1958, de M. *Pierre Nithollon*, Abaques donnant les caractéristiques principales des monochromateurs à lames cristallines courbées pour rayons X :

Page 2021, 6e ligne en remontant, *au lieu de* des la forme, *lire* de la forme.

» 2023, 1re ligne, *au lieu de* (*) Séance du 17 novembre. 1958, *lire* (*) Séance du 10 novembre 1958.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1958.

(*Suite et fin.*)

Substituent effects in thiophenes with particular regard to 3-substituted compounds, by Salo Gronowitz. Thèse, in *Arkiv för Kemi*, Band 13, nr 32. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Oken und Göttingen von Hermann Bräuning-Oktavio, in *Ber. Naturf. Ges. Freiburg in Br.*, 48, Heft 1, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Oligo-éléments des végétaux cultivés, par Didier Bertrand, in *Qualitas plantarum et materiæ vegetabiles*. Vol. III-IV. Den Haag, Uitgeverij Dr W. Junk, 1958; 1 fasc. 24 cm.

La nature au Maroc. II. Algues de la côte atlantique marocaine, par Mme P. Gayral. Préface de Pierre Dangeard. Rabat, 1958; 1 vol. 19 cm.

Mémoire des travaux scientifiques (1900-1958), par André Popovici Baznosanu. Bucuresti, Litografia si tipografia Min. Inv. sc Culturii, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1958.

Proceedings of the symposium on the stress measurements for bridge and structures, compiled by Japan Society of Civil Engineers and Architectural Institute of Japan. Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

Cosmic distance scale. A conference sponsored by the National science foundation and the University of Virginia, Charlottesville, Virginia, April 5-7, 1956; edited by A. Blaauw and A. B. Underhill. Reprinted from The Astronomical Journal, vol. 63, no 5, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Annuaire pour l'An 1959 publié par le Bureau des Longitudes, avec un *Supplément pour l'An* 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 19 cm.

Collection de monographies sur la théorie des fonctions. Le calcul différentiel dans les espaces de Banach, par Aristotle D. Michal. Traduit de l'Anglais par Edith

Mourier. Préface de Maurice Fréchet. Vol. I. *Fonctions analytiques. Équations intégrales.* Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

Exercices d'analyse, par Gaston Julia. Tome II, fasc. I et tome III, fasc. I. Deuxième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 2 vol. 24 cm.

Nouvelles tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse, par Léon Flavien. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 21 cm.

Monographies Dunod. Physique des gaz complètement ionisés, par Lyman Spitzer, Jr. Traduit par Jacques-E. Blamont. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 17 cm.

Id. *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, par Jean-L. Delcroix. Préface de Yves Rocard. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 17 cm.

Chaleur et thermocinétique (*Exercices et problèmes résolus*), par Victorin Charles. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Collection *Science et technique d'aujourd'hui. Statistique appliquée à la biologie expérimentale. La planification de l'expérience et l'analyse des résultats*, par Lucien Lison. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 21 cm.

Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire. N° 52. *Majâbat Al-Koubrâ. Contribution à l'étude de l'*Empty quarter *Ouest-Saharien*, par Théodore Monod. Dakar-IFAN, 1958; 1 vol. 27 cm.

Tables de constantes et données numériques. 9. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* II. *Triterpènoïdes*, par Jean-Paul Mathieu et Guy Ourisson. Préface de Léopold Ruzicka. Paris, Londres, New York, Los Angeles, Frankfurt, Pergarnon Press; 1 vol. impression photo-mécanique, 27,5 cm.

Éphémérides nautiques pour l'An 1959. Ouvrage publié par le Bureau des Longitudes spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 27 cm.

Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. *Dixième anniversaire* 1948-1958. De Fontainebleau à Athènes et Delphes. Bruxelles, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Les variations des diamètres céphaliques chez le jeune adulte français; étude statistique. Études entre moyennes et écarts-types, corrélations des caractères entre eux et avec les indices, décomposition en facteurs, par Pierre Vassal et Henri Pineau, in *Bulletin de la Société d'anthropologie*, T. IX, X^e^ série, 1958; 1 tirage à part, 24,5 cm.

Société chimique de France, *Célébration du centenaire de sa fondation*, 16-17 *juillet* 1957. Paris, Au siège de la Société, 1958; 1 vol. 27 cm.

Congrès géologique international, Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique internationale.* Vol. I. *Europe*, sous la direction de Pierre Pruvost. Fasc. 2 *c* : *Suède*, par Nils H. Magnusson. Fasc. 3 *a* : *Angleterre, Pays de Galles, Écosse*, par W. F. Whittard et S. Simpson, fasc. 3 à XII : *Paléogène*, par D. Curry. Fasc. 5 : *Allemagne*, fasc. 5 *b* : *Dévonien*, par F. Kutscher et H. Schmidt. Fasc. 5 : *Allemagne*, fasc. 5 *h* 1 : *Tertiaire Allemagne du Nord*, par W. Hinsch. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 4 vol. 24 cm.

Id. Vol. II. *U. R. S. S.* sous la direction de B. K. Likharev. Fasc. 3, lettres S à Z. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national Albert.* Mission d'études vulcanologiques. Fasc. 3 : *Le volcan Mugogo*, par MARCEL A. P. VERHAEGHE. Mission J. de Heinzelin de Braucourt (1950). Fasc. 5 : *Les ossements humains du gîte mésolithique d'Ishango*, par FRANÇOIS TWIESSELMANN. Deuxième série, fasc. 6 : 1. *Acariens parasites des fosses nasales d'oiseaux*, par A. FAIN ; 2. *Two new Rhadinomerus* (Curculionidæ), by Sir GUY A. K. MARSHALL ; 3. *Nématode de Passalide*, par JEAN THÉODORIDÈS. Deuxième série, fasc. 7 : *Eugrégarines parasites d'Orthoptéroïdes*, par JEAN THÉODORIDÈS, RENÉ ORMIÈRES, PIERRE JOLLIVET. Mission G. F. De Witte (1933-1935), fasc. 91 : 1. *Pygosteninæ*, by H. KISTNER. 2. *Meloidæ*, von ZOLTAN KASZAB. 3. *Culicidæ*, par JOSEPH WOLFS. Fasc. 93 : *Cantharidæ* (Coleoptera cantharoidea), par NOËL MAGIS. Bruxelles, 1958 ; 6 fasc. 27,5 cm.

Id. *Exploration du Parc national de la Garamba.* Mission H. De Saeger, fasc. 10 : 1. Gattung *Elytrotetrantus*, *Coleoptera Heterogastra*, fam. *Colydiidæ*; 2. Gattung *Aphanocephalus. Coleoptera Heterogastra*, fam. *Discolornidæ*, von HANS JOHN. Fasc. 50 : 1. *Tropiduchidæ*, par HENRI SYNAVE. 2. *Lophopidæ*, par HENRI SYNAVE. 3. *Tingidæ*, by CARL J. DRAKE. 4. *Pyrgotidæ*, by MARTIN L. AEZEL. 5. *Scoliidæ*, per DELFA GUIGLIA. 6. Genres *Oneilella* et *Osprynchotus*, par JEAN LECLERCQ. 7. *Bombyliidæ*, by ALBERT J. HESSE. Fasc. 52 : 1. *Isoptera*, by VICTOR HARRIS. 2. *Cantharidæ*, par NOËL MAGIS. 3. *Stratiomijiidæ*, von ERWIN LINDNER. Bruxelles, 1958 ; 3 fasc. 27,5 cm.

Biblioteca matematica. I. *Algebra superioara fundamente : multimi si operatii divizibilitate spatii liniare forme patratice*, de ALEXANDRU FRODA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958 ; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de zootehnie si medicina veterinara II. *Piroplasme si piroplasmoze.* Vol. II, de CONSTANTIN C. CERNAIANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958 ; 1 vol. 24,5 cm.

Gusa Endemica. Distrofia endemica tireopata sub redactia de ST.-M. MILCU. Vol. II. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958 ; 1 vol. 24 cm.

Monografii de tehnica. VI. *Tehnica masuratorilor in constructiile masive*, de GHEORGHE RUSU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958 ; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca medicala. X. *Gripa aspecte din problema*, de ADELINA DEREVICI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1958 ; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'astronomie théorique. *Astrografiki.* (*Graphiques d'étoiles*) *pour les latitudes septentrionales* 80-90°. Moscou, 1957 ; 1 vol. 53 cm (en langue russe).

Science and History, by DOUGLAS McKIE. An inaugural Lecture delivered at University College London 22 May 1958. London, H. K. Lewis and C° Ltd ; 1 fasc. 26 cm.

Université de Paris. *La chimie au* XVIIIe *siècle avant Lavoisier*, par DOUGLAS McKIE, in *Les conférences du Palais de la Découverte*, série D, n° 54 ; 1 fasc. 18 cm.

René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757), *the Pliny of the eighteenth century*, by DOUGLAS McKIE, in *Science Progress*, n° 180, 1957 ; 1 fasc. 23,5 cm.

James, Duke of York, F. R. S., by DOUGLAS McKIE, in *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 13, n° 1, juin 1958 ; 1 fasc. 25 cm.

Fontenelle et la Société royale de Londres, par DOUGLAS MCKIE, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Bernard Le Bovier de Fontenelle F. R. S. 1657-1957, by DOUGLAS MCKIE, in *Notes and Records of the Royal Society of London*, vol. 12, nº 2, décembre 1957; 1 fasc. 25 cm.

On five hitherto unrecorded copies of Jean Rey's essays of 1630, by DOUGLAS MCKIE; 1 tirage à part 25 cm.

The observations *of the Abbé François Rozier* (1734-1793). I, by DOUGLAS MCKIE, in *Annals of Science*, vol. 13, nº 2, June 1957; 1 fasc. 25 cm.

Men and Books in english Science (1600-1700). Part I, by DOUGLAS MCKIE, in *Science Progress*, nº 184, 1958; 1 tirage à part 23,5 cm.

William Harvey et le système veineux, par LOUIS CHAUVOIS. Extrait de *Phlébologie*, 2e année, nº 2, 1958. Paris, L'Expansion; 1 fasc. 24 cm.

Monagas y Beauperthuy el Herœ y el Sabio, por LINO IRIBARREN-CELIS. Separata del *Boletin de la Academia nacional de la Historia*, nº 163, Julio-Setiembre de 1958. Caracas, Imprenta nacional, 1958; 1 fasc. 26 cm.

Studies on some Activities of the Male Accessory Glands, especially the Production of Male Sperm Antagglutin, and their Relations to Fertility, by JAN ERIK KIHLSTRÖM. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Itorija Moskovskogo Universiteta. 1755-1955. Tomes I et II. Moscou, Publications de l'Université, 1955; 2 vol. 29,5 cm (en langue russe).

The Burakan astrophysical Observatory, by L. V. MIRZOYAN, 1958; 1 fasc. 19,5 cm.

Gedenkheft. für Édouard Houdremont, par H. KALLEN, in *Technische Mitteilungen Krupp*, 4, Bd 16, 1958; 1 fasc. 30 cm.

Académie arménienne des sciences. Biourakanskaja astrofizitcheskaja observatorija. E. S. BOUROUNSOUZIAI. *Nekotorye voprosy sinteza elementov radioteknitcheskivh Ousbroïstv* (Quelques questions de synthèse des éléments des systèmes de la radiotechnique). Erevan, Publications de l'Académie arménienne des sciences, 1958; 1 fasc. 25,5 cm (en langue russe).

Beseitigung radioaktiver Abfallsubstanzen, von BERNHARD PHILBERTH, in *Atomkern-Energie*, Heft 11-12. München, Verlag Karl Thiemigkg, 1956; 1 tirage à part, 30 cm.

Académie royale des sciences. *Bulletin des Séances*. Nouvelle série. IV, 1958, 2. *La carence magnésienne dans les palmeraies de la Cuvette centrale congolaise*, par MAURICE FERRAND. Bruxelles, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Tables for Bivariate osculatory Interpolation over a Cartesian Grid, by HERBERT E. SALZER, GENEVIÈVE M. KIMBRO. San Diego, Calif., Convair-Astronautics, s. d.; 1 fasc. 26 cm.

IIIº Reunion interamericana de fitogenetistas, fitopatologos, entomologos y edafologos, Bogota, D. E.-Colombia. 20 de Junio a 1º de Julio de 1955. Ministerio de agricultura de Colombia, Oficina de Investigaciones especiales, 1958; 1 vol. 24 cm.

Observatoire de Paris. Section d'Astrophysique à Meudon. *Cartes synoptiques de*

la chromosphère solaire et Catalogue des filaments de la couche supérieure. Vol. II, fasc. 2, années 1948 à 1950. Vol. II, fasc. 3, 1951 à 1954. Paris, 1958; 2 fasc. 32 cm.

Charles Mauguin 1878-1958, par JEAN WYART, in *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958, LXXXI; 1 tirage à part 27 cm.

Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus, par ALBERT POLICARD, C. A. BAUD. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm.

Comité des travaux historiques et scientifiques. *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements tenu à Aix et à Marseille en* 1958. Section des Sciences. Sous-Section de Géologie. *Colloque sur le Miocène.* Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25,5 cm.



FIN DU TOME DEUX CENT QUARANTE SEPTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 247.

JUILLET — DÉCEMBRE 1958.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

HISTOIRE DES SCIENCES.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Théorie des groupes.

Géométrie.

Analyse appliquée.

Calcul numérique.

Calcul des probabilités.

Statistique mathématique.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Mécanique physique.

Physique du globe.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Physique théorique.

V. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Métrologie.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie appliquée.

Chimie biologique.

VII. — GÉOLOGIE, MINÉRALOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Minéralogie.

Physique du Globe.

Paléontologie.

VIII. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE, GÉNÉTIQUE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Physiologie végétale.

IX. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE, GÉNÉTIQUE.

Zoologie.

Histologie.

Biologie.

Pharmacologie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

XII. — PATHOLOGIE ET MÉDECINE.

Pathologie.

Médecine.

Physiologie.



II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Académie.

Comités.

Congrès.

Expéditions scientifiques.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

A

B

C

D

E

H

I

J

M

N

Q

Z

GAUTHIER-VILLARS,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

157482-60